



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I862980 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：111134503

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 13 日

(51)Int. Cl. : C09J163/00 (2006.01)

C09J183/04 (2006.01)

C09J5/00 (2006.01)

C09D9/00 (2006.01)

C11D11/00 (2006.01)

C11D3/24 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2021/09/16 日本

2021-151098

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司(日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：柳生雅文 YAGYU, MASAFUMI (JP)；奧野貴久 OKUNO, TAKAHISA (JP)；新城

徹也 SHINJO, TETSUYA (JP)

(74)代理人：黃瑞賢

(56)參考文獻：

TW 202124696A

TW 202124698A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 67 頁

(54)名稱

半導體基板之洗淨方法、加工後之半導體基板之製造方法、以及剝離及溶解用組成物

(57)摘要

本發明係提供一種半導體基板之洗淨方法，其係例如能夠以簡便的操作在更短時間內且更乾淨地從半導體基板上除去(洗淨)在其表面上所具有之使用矽氧烷系接著劑所獲得之接著層；及提供一種包含如此洗淨方法之加工後之半導體基板之製造方法；以及提供一種用於如此洗淨方法之組成物。

本發明之半導體基板之洗淨方法，其係包含使用剝離及溶解用組成物剝離及溶解半導體基板上之接著層之步驟，其特徵係，該剝離及溶解用組成物含有：[I]成分：四級銨鹽、[II]成分：醯胺系溶劑、以及[III]成分：以下述式(L)表示之溶劑。



(式中， L^1 及 L^2 各別獨立表示碳數 2~5 之烷基； L^3 表示 O 或 S。)



I862980

【發明摘要】

公告本

【中文發明名稱】

半導體基板之洗淨方法、加工後之半導體基板之製造方法、以及剝離及溶解用組成物

【中文】

本發明係提供一種半導體基板之洗淨方法，其係例如能夠以簡便的操作在更短時間內且更乾淨地從半導體基板上除去(洗淨)在其表面上所具有之使用矽氧烷系接著劑所獲得之接著層；及提供一種包含如此洗淨方法之加工後之半導體基板之製造方法；以及提供一種用於如此洗淨方法之組成物。

本發明之半導體基板之洗淨方法，其係包含使用剝離及溶解用組成物剝離及溶解半導體基板上之接著層之步驟，其特徵係，該剝離及溶解用組成物含有：[I]成分：四級銨鹽、[II]成分：醯胺系溶劑、以及[III]成分：以下述式(L)表示之溶劑。



(式中， L^1 及 L^2 各別獨立表示碳數2~5之烷基； L^3 表示O或S。)

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

半導體基板之洗淨方法、加工後之半導體基板之製造方法、以及剝離及溶解用組成物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種半導體基板之洗淨方法、加工後之半導體基板之製造方法、以及剝離及溶解用組成物。

【先前技術】

【0002】 一直以來於二維平面方向上集積之半導體晶圓，以更進一步之集積化為目的，追求一種將平面進一步集積(積層)於三維方向之半導體集積技術。此三維積層，係藉由矽穿孔電極(TSV：through silicon via)進行接線，同時集積為多層之技術。集積為多層時，被集積之各晶圓係藉由將與已形成的電路面為相反之側(即背面)進行研磨而薄化，並積層薄化後之半導體晶圓。

【0003】 薄化前之半導體晶圓(於此亦簡稱為晶圓)，為了以研磨裝置進行研磨而被接著於支撐體。此時之接著，須於研磨後能輕易地被剝離，因此被稱為暫時接著。此暫時接著，須能輕易地從支撐體拆除，若為了拆除而施加很大的力，則薄化後之半導體晶圓可能會發生斷裂或變形，為了避免如此情形發生，須能輕易地被拆除。然而，當研磨半導體晶圓背面時發生因研磨應力而脫落或偏離之情形並不理想。因此，暫時接著所要求之性能，係能承受研磨時之應力，並且在研磨後能輕易地被拆除。例如要求對研磨時之平面方向持有高應

力(強接著力)，對與拆除時之平面方向相交之方向，亦即，對縱方向具有低應力(接著力)之性能。此外，加工步驟中可能會出現150°C以上的高溫，進一步要求耐熱性。

【0004】 如此之情事下，在半導體領域中，暫時接著劑，主要使用能夠具備此等性能之聚矽氧烷接著劑。此外，在使用聚矽氧烷系接著劑之聚矽氧烷系接著中，經常發生將已薄化之基板剝離後接著劑殘留物殘存於基板表面的情況，為了避免之後的步驟中出現不良狀況，不斷開發出用以除去此殘留物並將半導體基板表面進行洗淨之洗淨劑組成物(例如，參照專利文獻1、2)。專利文獻1中，揭露一種含有極性非質子性溶劑及四級銨氫氧化物之矽氧烷樹脂的除去劑；專利文獻2中，揭露一種含有氟化烷基·銨之硬化樹脂除去劑。然而，近期的半導體領域中，始終對新穎的洗淨劑組成物存在迫切需求，並始終對有效的洗淨劑組成物或洗淨方法存在迫切需求。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0005】

〔專利文獻1〕國際公開第2014/092022號

〔專利文獻2〕美國專利第6818608號

【發明內容】

〔發明所欲解決之技術問題〕

【0006】 上述專利文獻1及2中所記載之洗淨劑組成物，係藉由溶解基板

表面上的接著劑殘留物，而從基板表面上除去接著劑殘留物，如此可知，若藉由溶解來從基材表面上去除接著劑殘留物，其溶解需要很長時間。

【0007】 順帶一提，本發明人針對洗淨劑組成物進行研究後，發現使用含有特定成分之組成物，可使接著層膨潤而將接著層從基板剝離。使用此含有特定成分之組成物，可在短時間內從基板除去接著層。

然而，從以更簡便的操作在更短時間內且更乾淨地從基板表面上除去接著劑殘留物之觀點而言仍有改進的餘地，為尋找更有效的洗淨方法，正在開發一種新穎的洗淨方法或使用該洗淨方法之組成物。

【0008】 本發明係有鑑於上述情事所成之發明，目的在於提供一種半導體基板之洗淨方法，其係例如能夠以簡便的操作在更短時間內且更乾淨地從半導體基板上除去在其表面上所具有之使用矽氧烷系接著劑所獲得之接著層；及提供一種包含如此洗淨方法之加工後之半導體基板之製造方法；以及提供一種用於如此洗淨方法之組成物。

〔技術手段〕

【0009】 本發明人為了解決上述課題而進行深入研究後，發現：在將半導體基板上的接著層，尤其係為由含有藉由矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分(A')之矽氧烷系接著劑所獲得之硬化膜之接著層，使用含有特定成分之組成物進行洗淨，對接著層以一次洗淨操作一齊進行使其膨潤剝離及溶解，而從半導體基板去除接著層，藉此可解決上述課題，進而完成本發明。

【0010】 亦即，本發明包含如下態樣。

[1]一種半導體基板之洗淨方法，其係包含使用剝離及溶解用組成物剝離及

溶解半導體基板上之接著層之步驟，

其特徵係，

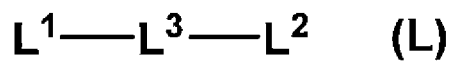
前述剝離及溶解用組成物含有：

[I]成分：四級銨鹽、

[II]成分：醯胺系溶劑、以及

[III]成分：以下述式(L)表示之溶劑；

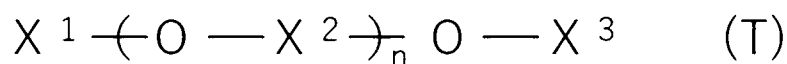
〔化1〕



(式中， L^1 及 L^2 各別獨立表示碳數2~5之烷基； L^3 表示O或S。)

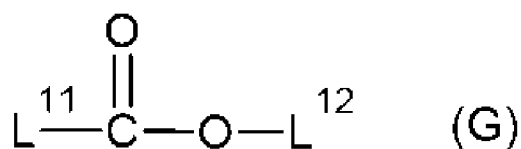
[2]如項[1]所述之半導體基板之洗淨方法，其中，前述剝離及溶解用組成物進一步含有[IV]成分：以下述式(T)或下述式(G)表示之溶劑；

〔化2〕



(式中， X^1 及 X^3 各別獨立表示烷基、或醯基($X^4-C(=O)-$)； X^2 表示伸烷基； n 表示2或3； X^4 表示烷基)；

〔化3〕



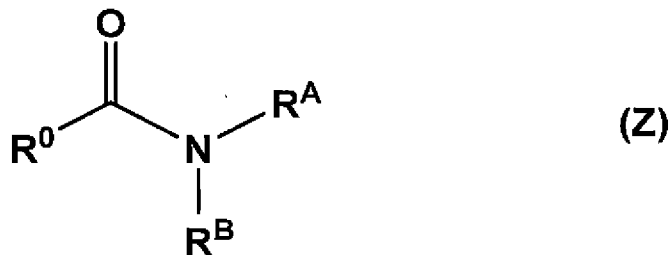
(式中， L^{11} 及 L^{12} 各別獨立表示碳數1~6之烷基； L^{11} 之烷基的碳數與 L^{12} 之烷

基的碳數之合計為7以下。)

[3]如項[1]或[2]所述之半導體基板之洗淨方法，其中，前述四級銨鹽為含鹵素之四級銨鹽。

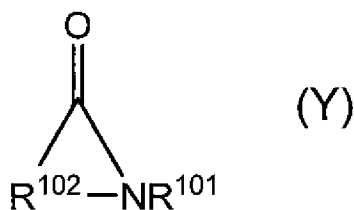
[4]如項[1]~[3]中任一項所述之半導體基板之洗淨方法，其中，前述醯胺系溶劑為以下述式(Z)表示之醯胺衍生物、或以下述式(Y)表示之化合物；

[化4]



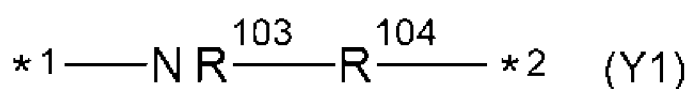
(式中， R^0 表示乙基、丙基或異丙基； R^A 及 R^B 各別獨立表示碳數1~4之烷基)；

[化5]



(式中， R^{101} 表示氫原子或碳數1~6之烷基； R^{102} 表示碳數1~6之伸烷基或以下述式(Y1)表示之基團)；

[化6]



(式中， R^{103} 表示氫原子或碳數1~6之烷基； R^{104} 表示碳數1~5之伸烷基；

*1 表示與式(Y)中的碳原子鍵結之鍵結鍵；*2 表示與式(Y)中的氮原子鍵結之鍵結鍵)。

[5]如項[1]~[4]中任一項所述之半導體基板之洗淨方法，其中，前述L¹及L²為相同的基團。

[6]如項[1]~[5]中任一項所述之半導體基板之洗淨方法，其中，前述接著層為使用含有接著劑成分(S)之接著劑組成物而獲得之膜，且前述接著劑成分(S)含有選自矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑及酚樹脂系接著劑中至少一種。

[7]如項[6]所述之半導體基板之洗淨方法，其中，前述接著劑成分(S)含有矽氧烷系接著劑。

[8]如項[7]所述之半導體基板之洗淨方法，其中，前述矽氧烷系接著劑含有藉由矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分(A')。

[9]如項[1]~[8]中任一項所述之半導體基板之洗淨方法，其中，前述剝離及溶解步驟包含將剝離後之接著層去除之步驟。

[10]一種加工後之半導體基板之製造方法，其係包含：

第 1 步驟，製造具備半導體基板、支撐基板、及由接著劑組成物所獲得之接著層之積層體；

第 2 步驟，對所獲得之積層體之半導體基板進行加工；

第 3 步驟，從支撐基板將半導體基板及接著層分離；以及

第 4 步驟，使用剝離及溶解用組成物剝離及溶解並除去半導體基板上之接著層；

其特徵係，

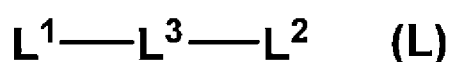
前述剝離及溶解用組成物含有：

[I]成分：四級銨鹽、

[II]成分：醯胺系溶劑、以及

[III]成分：以下述式(L)表示之溶劑；

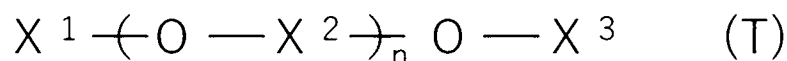
〔化7〕



(式中， L^1 及 L^2 各別獨立表示碳數2~5之烷基； L^3 表示O或S。)

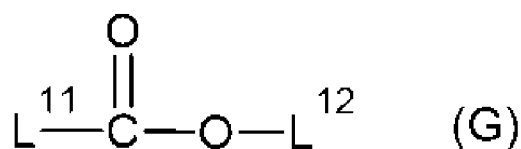
[11]如項[10]所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，前述剝離及溶解用組成物進一步含有[IV]成分：以下述式(T)或下述式(G)表示之溶劑；

〔化8〕



(式中， X^1 及 X^3 各別獨立表示烷基、或醯基($X^4-C(=O)-$)； X^2 表示伸烷基； n 表示2或3； X^4 表示烷基)；

〔化9〕

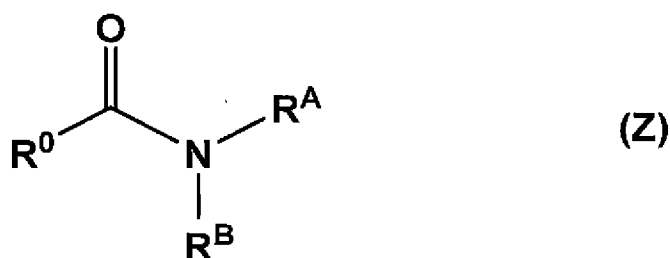


(式中， L^{11} 及 L^{12} 各別獨立表示碳數1~6之烷基； L^{11} 之烷基的碳數與 L^{12} 之烷基的碳數之合計為7以下。)

[12]如項[10]或[11]所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，前述四級銨鹽為含鹵素之四級銨鹽。

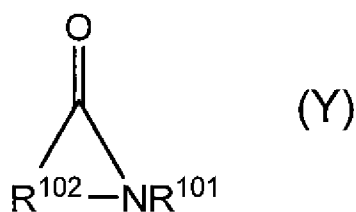
[13]如項[10]~[12]中任一項所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，前述醯胺系溶劑為以下述式(Z)表示之醯胺衍生物、或以下述式(Y)表示之化合物；

[化 10]



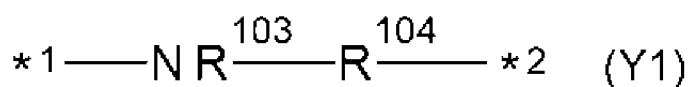
(式中， R^0 表示乙基、丙基或異丙基； R^A 及 R^B 各別獨立表示碳數 1~4 之烷基)；

[化 11]



(式中， R^{101} 表示氫原子或碳數 1~6 之烷基； R^{102} 表示碳數 1~6 之伸烷基或以下述式(Y1)表示之基團)；

[化 12]



(式中， R^{103} 表示氫原子或碳數 1~6 之烷基； R^{104} 表示碳數 1~5 之伸烷基；

*1 表示與式(Y)中的碳原子鍵結之鍵結鍵；*2 表示與式(Y)中的氮原子鍵結之鍵結鍵)。

[14]如項[10]~[13]中任一項所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，前述 L^1 及 L^2 為相同的基團。

[15]如項[10]~[14]中任一項所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，前述接著層為使用含有接著劑成分(S)之接著劑組成物而獲得之膜，且前述接著劑成分(S)含有選自矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑及酚樹脂系接著劑中至少一種。

[16]如項[15]所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，前述接著劑成分(S)含有矽氧烷系接著劑。

[17]如項[16]所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，前述矽氧烷系接著劑含有藉由矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分(A')。

[18]如項[10]~[17]中任一項所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，前述剝離及溶解步驟包含將剝離後之接著層去除之步驟。

[19]一種剝離及溶解用組成物，其係用於在洗淨半導體基板時剝離及溶解並除去前述半導體基板上之接著層，

其特徵係，

前述剝離及溶解用組成物含有：

[I]成分：四級銨鹽、

[II]成分：醯胺系溶劑、以及

[III]成分：以下述式(L)表示之溶劑；

前述剝離及溶解用組成物中，非質子性溶劑 100 質量%中之前述[III]成分的
含量為 30 質量%以上；

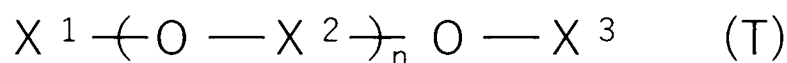
〔化 13〕



(式中， L^1 及 L^2 各別獨立表示碳數 2~5 之烷基； L^3 表示 O 或 S。)

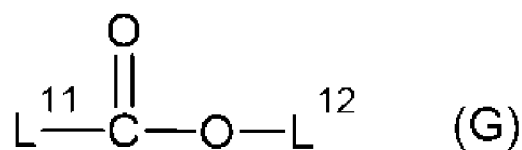
[20]如項[19]所述之剝離及溶解用組成物，其中，前述剝離及溶解用組成物
進一步含有[IV]成分：以下述式(T)或下述式(G)表示之溶劑；

〔化 14〕



(式中， X^1 及 X^3 各別獨立表示烷基、或醯基($X^4-C(=O)-$)； X^2 表示伸烷基；
 n 表示 2 或 3； X^4 表示烷基)；

〔化 15〕



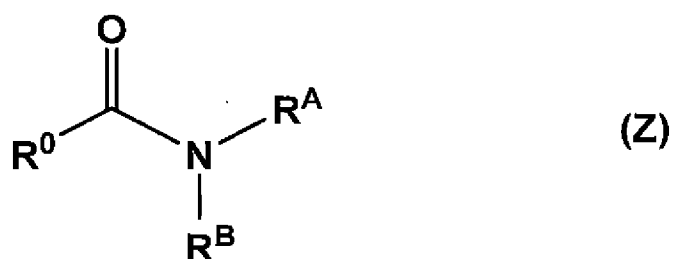
(式中， L^{11} 及 L^{12} 各別獨立表示碳數 1~6 之烷基； L^{11} 之烷基的碳數與 L^{12} 之
烷基的碳數之合計為 7 以下。)

[21]如項[19]或[20]所述之剝離及溶解用組成物，其中，前述四級銨鹽為含
鹵素之四級銨鹽。

[22]如項[19]~[21]中任一項所述之剝離及溶解用組成物，其中，前述醯胺

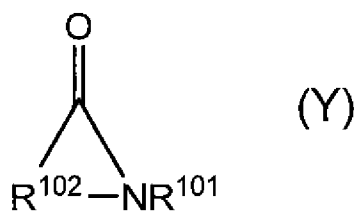
系溶劑為以下述式(Z)表示之醯胺衍生物、或以下述式(Y)表示之化合物；

[化 16]



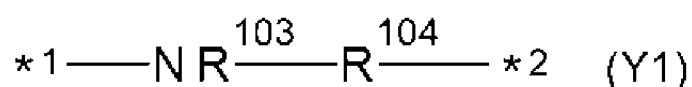
(式中， R^0 表示乙基、丙基或異丙基； R^A 及 R^B 各別獨立表示碳數 1~4 之烷基)；

[化 17]



(式中， R^{101} 表示氫原子或碳數 1~6 之烷基； R^{102} 表示碳數 1~6 之伸烷基或以下述式(Y1)表示之基團)；

[化 18]



(式中， R^{103} 表示氫原子或碳數 1~6 的烷基； R^{104} 表示碳數 1~5 的伸烷基；*1 表示與式(Y)中的碳原子鍵結之鍵結鍵；*2 表示與式(Y)中的氮原子鍵結之鍵結鍵。)

[23]如項[19]~[22]中任一項所述之剝離及溶解用組成物，其中，前述 L^1 及 L^2 為相同的基團。

[24]如項[19]~[23]中任一項所述之剝離及溶解用組成物，其中，前述接著層為使用含有接著劑成分(S)之接著劑組成物而獲得之膜，且前述接著劑成分(S)含有選自矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑及酚樹脂系接著劑中至少一種。

[25]如項[24]所述之剝離及溶解用組成物，其中，前述接著劑成分(S)含有矽氧烷系接著劑。

[26]如項[25]所述之剝離及溶解用組成物，其中，前述矽氧烷系接著劑含有藉由矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分(A')。

〔發明之效果〕

【0011】 根據本發明，可提供：一種半導體基板之洗淨方法，其係能夠以簡便的操作在更短時間內且更乾淨地從半導體基板上除去(洗淨)在其表面上所具有之接著層；及一種包含如此洗淨方法之加工後之半導體基板之製造方法；以及一種用於如此洗淨方法之組成物。

【實施方式】

【0012】 以下，將針對本發明詳細說明。又，以下所記載之構成要件之說明係用以說明本發明之例示，但本發明並不限定於此等內容。

【0013】 (半導體基板之洗淨方法)

本發明之半導體基板之洗淨方法，係包含使用剝離及溶解用組成物剝離及溶解半導體基板上之接著層之步驟。

剝離及溶解用組成物係含有：

[I]成分：四級銨鹽、

[II]成分：醯胺系溶劑、以及

[III]成分：以下述式(L)表示之溶劑。

【0014】〔化 19〕

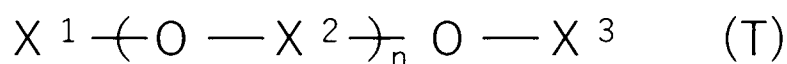


(式中， L^1 及 L^2 各別獨立表示碳數 2~5 之烷基； L^3 表示 O 或 S)。

【0015】剝離及溶解用組成物可進一步含有：

[IV]成分：以下述式(T)或下述式(G)表示之溶劑；

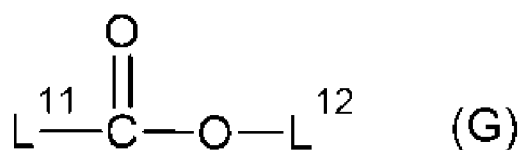
【0016】〔化 20〕



(式中， X^1 及 X^3 各別獨立表示烷基、或醯基($X^4-C(=O)-$)； X^2 表示伸烷基；

n 表示 2 或 3； X^4 表示烷基)；

【0017】〔化 21〕



(式中， L^{11} 及 L^{12} 各別獨立表示碳數 1~6 之烷基； L^{11} 之烷基的碳數與 L^{12} 之烷基的碳數之合計為 7 以下)。

【0018】〈半導體基板〉

構成半導體基板整體之主要材質，只要係用於此種用途則無特別限定，可

列舉例如：矽、碳化矽、化合物半導體等。

半導體基板的形狀無特別限定，例如為圓盤狀。又，圓盤狀的半導體基板在其面的形狀不需要為完整的圓形，例如半導體基板的外周可具有被稱為定向平面(orientation flat)之直線部，亦可具有被稱為缺口(notch)之切口。

圓盤狀的半導體基板的厚度，可視半導體基板的使用目的等而適宜決定，並無特別限定，例如為500~1,000 μm 。

圓盤狀的半導體基板的直徑，可視半導體基板的使用目的等而適宜決定，並無特別限定，可列舉例如為100~1,000mm。

【0019】 半導體基板，例如為晶圓，其具體例可列舉直徑 300mm、厚度 770 μm 左右的矽晶圓等，但不限於此。

【0020】 <接著層>

半導體基板上之接著層，例如為由含有接著劑成分(S)之接著劑組成物所獲得之膜。

如此接著劑成分(S)，只要係用於此種用途則無特別限定，可列舉例如：矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑、酚樹脂系接著劑等。

此等之中，由於在晶圓等之加工時顯示適當的接著能力，在加工後可適當地剝離，並且耐熱性亦優異，故接著劑成分(S)理想係矽氧烷系接著劑。

【0021】 <<接著劑組成物>>

理想態樣中，本發明中使用之接著劑組成物，其接著劑成分含有藉由矽氫化反應而硬化之成分(A)。

此外，本發明中使用之接著劑組成物，理想態樣中含有聚有機矽氧烷。

成分(A)，可為藉由矽氫化反應而硬化之成分，亦可為藉由矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分(A')。

另一理想態樣中，成分(A)含有例如：作為成分(A')之一例之具有與矽原子鍵結之碳數 2~40 之烯基之聚有機矽氧烷(a1)、具有 Si-H 基之聚有機矽氧烷(a2)、以及鉑族金屬系觸媒(A2)。於此，碳數 2~40 之烯基亦可經取代。取代基可列舉例如：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、芳基、雜芳基等。

另一理想態樣中，藉由矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分(A')係含有聚矽氧烷(A1)以及鉑族金屬系觸媒(A2)，且前述聚矽氧烷(A1)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q 單元)、以 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M 單元)、以 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D 單元)及以 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T 單元)所成群中一種或兩種以上的單元；聚矽氧烷(A1)係含有聚有機矽氧烷(a1')以及聚有機矽氧烷(a2')，且前述聚有機矽氧烷(a1')含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q'單元)、以 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M'單元)、以 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D'單元)及以 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T'單元)所成群中一種或兩種以上的單元，並含有選自 M'單元、D'單元及 T'單元所成群中至少一種，前述聚有機矽氧烷(a2')含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q''單元)、以 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M''單元)、以 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D''單元)及以 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T''單元)所成群中一種或兩種以上的單元，並含有選自 M''單元、D''單元及 T''單元所成群中至少一種。

又，(a1')為(a1)之一例，(a2')為(a2)之一例。

【0022】 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ 係與矽原子鍵結之基團或原子，各別獨立表示可經取代之烷基、可經取代之烯基或氫原子。取代基可列舉例如：鹵素原子、硝基、氰

基、胺基、羥基、羧基、芳基、雜芳基等。

【0023】 $R^1\sim R^6$ 係與矽原子鍵結之基團，各別獨立表示可經取代之烷基或可經取代之烯基，但 $R^1\sim R^6$ 中至少一個為可經取代之烯基。取代基可列舉例如：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、芳基、雜芳基等。

【0024】 $R^{1''}\sim R^{6''}$ 係與矽原子鍵結之基團或原子，各別獨立表示可經取代之烷基或氫原子，但 $R^{1''}\sim R^{6''}$ 中至少一個為氫原子。取代基可列舉例如：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、芳基、雜芳基等。

【0025】 烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀中任一種，理想為直鏈狀或支鏈狀烷基，其碳數無特別限定，通常為 1~40，理想為 30 以下，更理想為 20 以下，再更理想為 10 以下。

【0026】 可經取代之直鏈狀或支鏈狀烷基的具體例，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、1-甲基-正丁基、2-甲基-正丁基、3-甲基-正丁基、1,1-二甲基-正丙基、1,2-二甲基-正丙基、2,2-二甲基-正丙基、1-乙基-正丙基、正己基、1-甲基-正戊基、2-甲基-正戊基、3-甲基-正戊基、4-甲基-正戊基、1,1-二甲基-正丁基、1,2-二甲基-正丁基、1,3-二甲基-正丁基、2,2-二甲基-正丁基、2,3-二甲基-正丁基、3,3-二甲基-正丁基、1-乙基-正丁基、2-乙基-正丁基、1,1,2-三甲基-正丙基、1,2,2-三甲基-正丙基、1-乙基-1-甲基-正丙基、1-乙基-2-甲基-正丙基等，但不限於此等，其碳數通常為 1~14，理想為 1~10，更理想為 1~6。其中特別理想為甲基。

【0027】 可經取代之環狀烷基的具體例，可列舉：環丙基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-

環丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-正丙基-環丙基、2-正丙基-環丙基、1-異丙基-環丙基、2-異丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-3-甲基-環丙基等環烷基；雙環丁基、雙環戊基、雙環己基、雙環庚基、雙環辛基、雙環壬基、雙環癸基等雙環烷基等，但不限於此等，其碳數通常為 3~14，理想為 4~10，更理想為 5~6。

【0028】 烯基可為直鏈狀、支鏈狀中任一種，其碳數無特別限定，通常為 2~40，理想為 30 以下，更理想為 20 以下，再更理想為 10 以下。

【0029】 可經取代之直鏈狀或支鏈狀烯基的具體例，可列舉：乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基等，但不限於此等，其碳數通常為 2~14，理想為 2~10，更理想為 1~6。其中特別理想為乙烯基、2-丙烯基。

可經取代之環狀烯基的具體例，可列舉環戊烯基、環己烯基等，但不限於此等，其碳數通常為 4~14，理想為 5~10，更理想為 5~6。

【0030】 如前述，聚矽氧烷(A1)係含有聚有機矽氧烷(a1')以及聚有機矽氧烷(a2')，而聚有機矽氧烷(a1')中所含之烯基與聚有機矽氧烷(a2')中所含之氫原子(Si-H 基)係藉由鉑族金屬系觸媒(A2)經由矽氫化反應而形成交聯結構並硬化。其結果會形成硬化膜。

【0031】 聚有機矽氧烷(a1')係含有選自 Q'單元、M'單元、D'單元及 T'單元所成群中一種或兩種以上的單元，並含有選自 M'單元、D'單元及 T'單元所

成群中至少一種。聚有機矽氧烷(a1')亦可組合使用兩種以上滿足如此條件之聚有機矽氧烷。

【0032】 選自 Q'單元、M'單元、D'單元及 T'單元所成群中兩種以上的理想組合，可列舉：(Q'單元及 M'單元)、(D'單元及 M'單元)、(T'單元及 M'單元)、(Q'單元、T'單元及 M'單元)，但不限於此等。

【0033】 此外，當含有兩種以上聚有機矽氧烷(a1')所包含之聚有機矽氧烷之情形，理想為(Q'單元及 M'單元)與(D'單元及 M'單元)之組合、(T'單元及 M'單元)與(D'單元及 M'單元)之組合、(Q'單元、T'單元及 M'單元)與(T'單元及 M'單元)之組合，但不限於此等。

【0034】 聚有機矽氧烷(a2')係含有選自 Q''單元、M''單元、D''單元及 T''單元所成群中一種或兩種以上的單元，並含有選自 M''單元、D''單元及 T''單元所成群中至少一種。聚有機矽氧烷(a2')亦可組合使用兩種以上滿足如此條件之聚有機矽氧烷。

【0035】 選自 Q''單元、M''單元、D''單元及 T''單元所成群中兩種以上的理想組合，可列舉：(M''單元及 D''單元)、(Q''單元及 M''單元)、(Q''單元、T''單元及 M''單元)，但不限於此等。

【0036】 聚有機矽氧烷(a1')係由在其矽原子上鍵結有烷基及/或烯基之矽氧烷單元所構成，而以 R^{1'}~R^{6'}表示之所有取代基中之烯基的比例理想為 0.1~50.0 莫耳%，更理想為 0.5~30.0 莫耳%，其餘的 R^{1'}~R^{6'}可為烷基。

【0037】 聚有機矽氧烷(a2')係由在其矽原子上鍵結有烷基及/或氫原子之矽氧烷單元所構成，而以 R^{1''}~R^{6''}表示之所有取代基及取代原子中之氫原子的比例理想為 0.1~50.0 莫耳%，更理想為 10.0~40.0 莫耳%，其餘的 R^{1''}~R^{6''}可為烷

基。

【0038】 當成分(A)含有(a1)及(a2)之情形，本發明之理想態樣中，聚有機矽氧烷(a1)中所含之烯基與聚有機矽氧烷(a2)中所含之構成 Si-H 鍵之氫原子的莫耳比係在 1.0 : 0.5~1.0 : 0.66 的範圍。

【0039】 聚有機矽氧烷(a1)、聚有機矽氧烷(a2)等聚矽氧烷的重量平均分子量無特別限定，通常各別為 500~1,000,000，從再現性良好地實現本發明之效果之觀點而言，各別理想為 5,000~50,000。

又，本發明中，聚有機矽氧烷的重量平均分子量及數平均分子量以及分散度之測定，例如可使用 GPC 裝置(東曹股份有限公司製之 EcoSEC，HLC-8320GPC)及 GPC 管柱(東曹股份有限公司之 TSKgel SuperMultiporeHZ-N、TSKgel SuperMultiporeHZ-H)，管柱溫度設為 40°C，溶離液(溶出溶劑)使用四氫呋喃，流量(流速)設為 0.35mL/min，標準樣品使用聚苯乙烯(昭和電工股份有限公司製，Shodex)進行。

【0040】 聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)的黏度無特別限定，通常各別為 10~1000000(mPa·s)，從再現性良好地實現本發明之效果之觀點而言，各別理想為 50~20000(mPa·s)。又，聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)的黏度係在 25°C 下以 E 型旋轉黏度計所測定之值。

【0041】 聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)係藉由矽氫化反應而相互反應後成為膜。因此，其硬化機制係與例如經由矽醇基之機制不同，因而任一矽氧烷皆無需含有矽醇基、或如烷氧基等藉由水解來形成矽醇基之官能基。

【0042】 本發明之理想態樣中，接著劑組成物係同時含有聚有機矽氧烷成分(A')及鉑族金屬系觸媒(A2)。

如此鉑系金屬觸媒，係用以促進聚有機矽氧烷(a1)的烯基與聚有機矽氧烷(a2)的 Si-H 基之矽氫化反應的觸媒。

【0043】 鉑系金屬觸媒的具體例，可列舉：鉑黑、四氯化鉑、氯鉑酸、氯鉑酸與一元醇的反應物、氯鉑酸與烯烴類的錯合物、雙乙醯乙酸鉑等鉑系觸媒，但不限於此等。

鉑與烯烴類的錯合物，可列舉例如二乙烯基四甲基二矽氧烷與鉑的錯合物，但不限於此。

鉑族金屬系觸媒(A2)的量無特別限定，相對於聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)的合計量，通常係在 1.0~50.0ppm 的範圍。

【0044】 聚有機矽氧烷成分(A')，亦能基於抑制矽氫化反應進行之目的而含有聚合抑制劑(A3)。

聚合抑制劑，只要能抑制矽氫化反應進行則無特別限定，其具體例可列舉 1-乙炔基-1-環己醇、1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇等炔基醇等。

聚合抑制劑的量無特別限定，相對於聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)的合計量，從獲得其效果之觀點而言，通常為 1000.0ppm 以上；從防止過度抑制矽氫化反應之觀點而言，通常為 10000.0ppm 以下。

【0045】 本發明中使用之接著劑組成物，亦可含有剝離劑成分(B)。藉由於本發明中使用之接著劑組成物中含有如此剝離劑成分(B)，使得所獲得之接著層可再現性良好且適當地剝離。

典型而言，如此剝離劑成分(B)可列舉聚有機矽氧烷。某理想態樣中，其具體例可列舉：含環氧基之聚有機矽氧烷、含甲基之聚有機矽氧烷、含苯基之聚有機矽氧烷等，但不限於此等。

此外，另一理想態樣中，剝離劑成分(B)可列舉聚二甲基矽氧烷，該聚二甲基矽氧烷亦可經改性。可經改性之聚二甲基矽氧烷可列舉例如：含環氧基之聚二甲基矽氧烷、未改性之聚二甲基矽氧烷、含苯基之聚二甲基矽氧烷等，但不限於此等。

【0046】 作為剝離劑成分(B)之聚有機矽氧烷的重量平均分子量無特別限定，通常為 100,000~2,000,000，從再現性良好地實現本發明之效果之觀點而言，理想為 200,000~1,200,000，更理想為 300,000~900,000。此外，其分散度雖無特別限定，但通常為 1.0~10.0，從再現性良好地實現適當的剝離之觀點等而言，理想為 1.5~5.0，更理想為 2.0~3.0。又，重量平均分子量及分散度可利用關於聚矽氧烷之前述方法進行測定。

作為剝離劑成分(B)之聚有機矽氧烷的複數黏度，可在 25°C下使用流變儀(例如安東帕股份有限公司製之流變儀 MCR-302)進行測定。

【0047】 含環氧基之聚有機矽氧烷，可列舉例如含有以 $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D¹⁰單元)。

【0048】 R^{11} 為與矽原子鍵結之基團，表示烷基； R^{12} 為與矽原子鍵結之基團，表示環氧基或含環氧基之有機基；烷基的具體例可列舉前述例示。

含環氧基之有機基中之環氧基，可不與其他環縮合而為獨立之環氧基，亦可如 1,2-環氧環己基，為與其他環形成縮合環之環氧基。

含環氧基之有機基的具體例可列舉 3-環氧丙氧基丙基(3-glycidoxypropyl)、2-(3,4-環氧環己基)乙基，但不限於此等。

本發明中，含環氧基之聚有機矽氧烷之一理想例，可列舉含環氧基之聚二甲基矽氧烷，但不限於此。

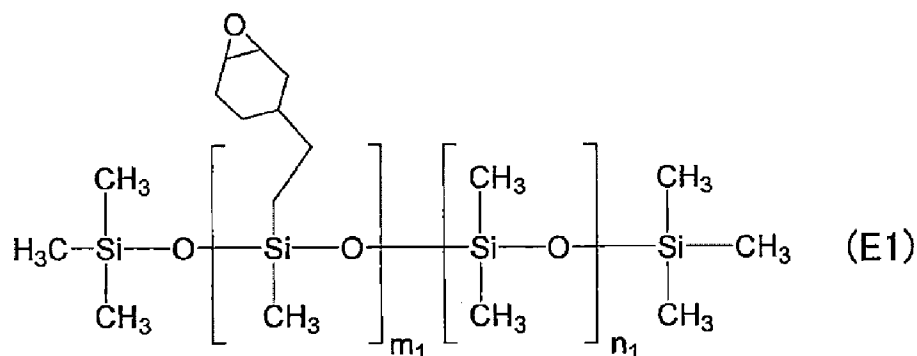
【0049】 含環氧基之聚有機矽氧烷係含有前述之矽氧烷單元(D¹⁰ 單元)，但除了 D¹⁰ 單元以外，亦可含有 Q 單元、M 單元及/或 T 單元。

本發明之理想態樣中，含環氧基之聚有機矽氧烷的具體例，可列舉：僅由 D¹⁰ 單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D¹⁰ 單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D¹⁰ 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D¹⁰ 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D¹⁰ 單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D¹⁰ 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D¹⁰ 單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷等

【0050】 含環氧基之聚有機矽氧烷，理想係環氧值為 0.1~5 之含環氧基之聚二甲基矽氧烷。此外，其重量平均分子量無特別限定，通常為 1,500~500,000，從抑制接著劑中之析出之觀點而言，理想為 100,000 以下。

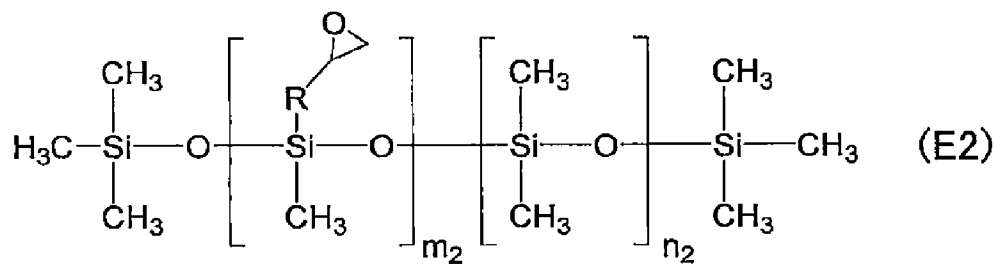
【0051】 含環氧基之聚有機矽氧烷的具體例，可列舉以式(E1)~(E3)表示之例示，但不限於此等。

【0052】 [化 22]



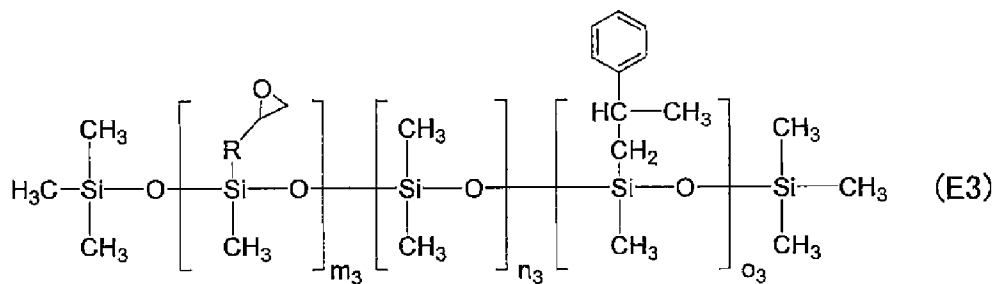
(m_1 及 n_1 表示各重複單元的數目，且為正整數。)

【0053】 [化 23]



(m_2 及 n_2 表示各重複單元的數目，且為正整數；R 為碳數 1~10 的伸烷基。)

【0054】〔化 24〕



(m_3 、 n_3 及 o_3 表示各重複單元的數目，且為正整數；R 為碳數 1~10 的伸烷基。)

【0055】 含甲基之聚有機矽氧烷，可列舉例如含有以 $\text{R}^{210}\text{R}^{220}\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D^{200} 單元)，理想為含有以 $\text{R}^{21}\text{R}^{21}\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D^{20} 單元)。

【0056】 R^{210} 及 R^{220} 為與矽原子鍵結之基團，各別獨立表示烷基，但至少一者為甲基；烷基的具體例可列舉前述例示。

R^{21} 為與矽原子鍵結之基團，表示烷基；烷基的具體例可列舉前述例示。其中， R^{21} 理想為甲基。

本發明中，含甲基之聚有機矽氧烷之一理想例，可列舉聚二甲基矽氧烷，但不限於此。

【0057】 含甲基之聚有機矽氧烷係含有前述之矽氧烷單元(D^{200} 單元或

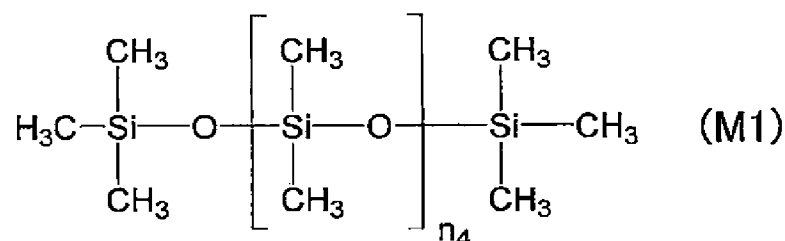
D²⁰單元)，但除了 D²⁰⁰單元及 D²⁰單元以外，亦可含有 Q 單元、M 單元及/或 T 單元。

【0058】 本發明之某態樣中，含甲基之聚有機矽氧烷的具體例，可列舉：僅由 D²⁰⁰單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰⁰單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰⁰單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰⁰單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰⁰單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰⁰單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰⁰單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷。

【0059】 本發明之理想態樣中，含甲基之聚有機矽氧烷的具體例，可列舉：僅由 D²⁰單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷。

【0060】 含甲基之聚有機矽氧烷的具體例，可列舉以式(M1)表示之例示，但不限於此。

【0061】 [化 25]



(n₄表示重複單元的數目，且為正整數。)

【0062】 含苯基之聚有機矽氧烷，可列舉例如含有以 $R^{31}R^{32}SiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D³⁰單元)。

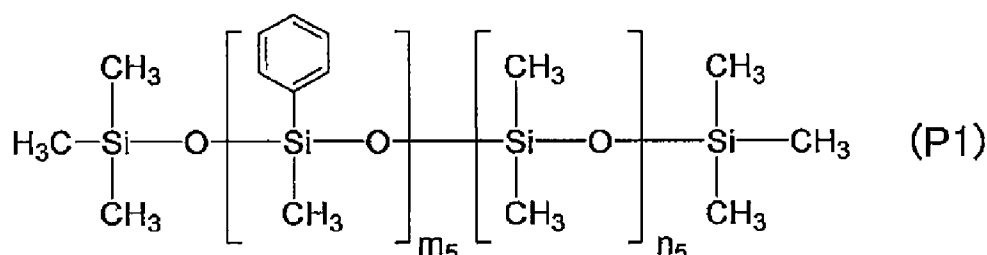
【0063】 R^{31} 為與矽原子鍵結之基團，表示苯基或烷基； R^{32} 為與矽原子鍵結之基團，表示苯基；烷基的具體例可列舉前述例示，理想為甲基。

【0064】 含苯基之聚有機矽氧烷係含有前述之矽氧烷單元(D³⁰單元)，但除了 D³⁰單元以外，亦可含有 Q 單元、M 單元及/或 T 單元。

【0065】 本發明之理想態樣中，含苯基之聚有機矽氧烷的具體例可列舉：僅由 D³⁰單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D³⁰單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D³⁰單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D³⁰單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D³⁰單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D³⁰單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D³⁰單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷。

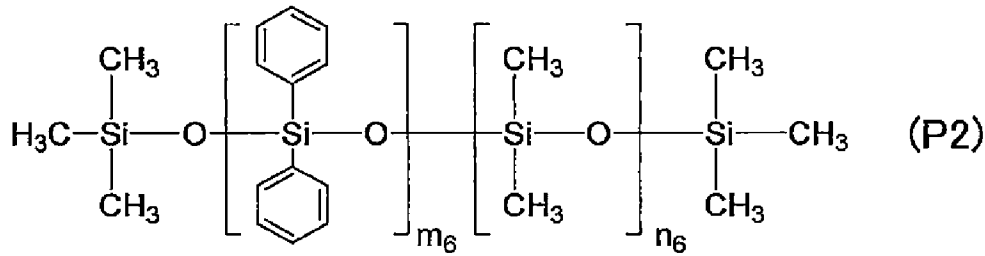
【0066】 含苯基之聚有機矽氧烷的具體例，可列舉以式(P1)或(P2)表示之例示，但不限於此等

【0067】 [化 26]



(m_5 及 n_5 表示各重複單元的數目，且為正整數。)

【0068】 [化 27]



(m_6 及 n_6 表示各重複單元的數目，且為正整數。)

【0069】 作為剝離劑成分(B)之聚有機矽氧烷可為市售品，亦可為合成品。

聚有機矽氧烷的市售品，可列舉例如：瓦克化學公司製之製品 WACKERSILICONE FLUID AK 系列(AK50、AK 350、AK 1000、AK 10000、AK 1000000)及 GENIOPLAST GUM；信越化學工業股份有限公司製之二甲基矽油(KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968)、環狀二甲基矽油(KF-995)；Gelest 公司製之含環氧基之聚有機矽氧烷(商品名 CMS-227、ECMS-327)、信越化學工業股份有限公司製之含環氧基之聚有機矽氧烷(KF-101、KF-1001、KF-1005、X-22-343)、道康寧公司製之含環氧基之聚有機矽氧烷(BY16-839)；Gelest 公司製之含苯基之聚有機矽氧烷(PMM-1043、PMM-1025、PDM-0421、PDM-0821)、信越化學工業股份有限公司製之含苯基之聚有機矽氧烷(KF50-3000CS)、邁圖(MOMENTIVE)公司製之含苯基之聚有機矽氧烷(TSF431、TSF433)等，但不限於此等。

【0070】 本發明中使用之接著劑組成物，係同時含有硬化之成分(A)及剝離劑成分(B)；更理想態樣中，剝離劑成分(B)含有聚有機矽氧烷。

【0071】 本發明中使用之接著劑組成物之一例，係能以任意比率含有硬化之成分(A)與剝離劑成分(B)，但若考慮接著性與剝離性的平衡，硬化之成分

(A)與剝離劑成分(B)的比率，以質量比〔(A):(B)〕計，理想為 99.995 : 0.005~30 : 70，更理想為 99.9 : 0.1~75 : 25。

亦即，當含有藉由矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分(A')之情形，成分(A')與剝離劑成分(B)的比率，以質量比〔(A'):(B)〕計，理想為 99.995 : 0.005~30 : 70，更理想為 99.9 : 0.1~75 : 25。

【0072】 本發明中使用之接著劑組成物，亦能為調整黏度等目的而含有溶劑，其具體例可列舉：脂肪族烴、芳香族烴、酮等，但不限於此等。

【0073】 更具體而言，溶劑可列舉：己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、異十二烷、薄荷烷、檸檬烯、甲苯、二甲苯、對稱三甲苯、異丙苯、MIBK(甲基異丁基酮)、乙酸丁酯、二異丁基酮、2-辛酮、2-壬酮、5-壬酮等，但不限於此等。如此溶劑可單獨使用一種，或是組合使用兩種以上。

【0074】 當本發明中使用之接著劑組成物含有溶劑之情形時，其含量雖是斟酌所需之組成物的黏度、所採用之塗布方法、所製作之膜的厚度等而適宜設定，但相對於組成物整體，係在 10~90 質量%左右的範圍。

【0075】 【0001】 本發明中使用之接著劑組成物的黏度無特別限定，在 25°C下通常為 500~20,000mPa·s，理想為 1,000~5,000mPa·s。本發明中使用之接著劑組成物的黏度，可考慮所使用之塗布方法、所需之膜厚等各種要素，藉由變更所使用之溶劑的種類或此等比率、膜構成成分濃度等進行調整。

本發明中，膜構成成分，係意指組成物中所含之溶劑以外的成分。

【0076】 本發明中使用之接著劑組成物之一例，係可藉由混合成分(A)、剝離劑成分(B)，如有使用時再混合溶劑來製造。

其混合順序無特別限定，惟作為可輕易且再現性良好地製造剝離用接著劑

組成物之方法之一例，可列舉例如：使成分(A)與剝離劑成分(B)溶解於溶劑中之方法；或者使一部分的成分(A)與剝離劑成分(B)溶解於溶劑中，並使剩餘部分溶解於溶劑中，再混合所獲得之溶液之方法，但不限於此等。又，在調製接著劑組成物時，亦可在成分不會分解或變質之範圍內適宜加熱。

本發明中，亦能基於除去異物之目的，而在製造剝離用接著劑組成物之過程中或在混合所有成分之後，使用過濾器等對所使用之溶劑或溶液等進行過濾。

【0077】 接著層的厚度無特別限定，從為了再現性良好地獲得良好的剝離效果之觀點而言，理想為 10~100 μm ，更理想為 20~50 μm 。

【0078】 <剝離及溶解用組成物>

剝離及溶解用組成物係用於半導體基板之洗淨方法之組成物，以從半導體基板去除接著層。

剝離及溶解用組成物中，含有用以使接著層膨潤而從半導體基板剝離接著層之成分、以及用以使接著層溶解之成分。

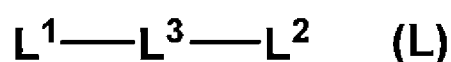
具體而言，剝離及溶解用組成物係含有：

[I]成分：四級銨鹽、

[II]成分：醃胺系溶劑、以及

[III]成分：以下述式(L)表示之溶劑。

【0079】 [化 28]

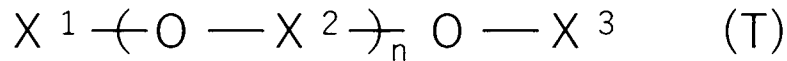


(式中， L^1 及 L^2 各別獨立表示碳數 2~5 之烷基； L^3 表示 O 或 S。)

【0080】 剝離及溶解用組成物進一步含有：

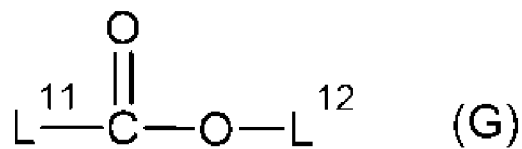
[IV]成分：以下述式(T)或下述式(G)表示之溶劑；

【0081】 [化 29]



(式中， X^1 及 X^3 各別獨立表示烷基、或醯基($X^4-C(=O)-$)； X^2 表示伸烷基； n 表示2或3； X^4 表示烷基)；

【0082】 [化 30]



(式中， L^{11} 及 L^{12} 各別獨立表示碳數 1~6 之烷基； L^{11} 之烷基的碳數與 L^{12} 之烷基的碳數之合計為 7 以下。)

【0083】 <<[I]成分：四級銨鹽>>

四級銨鹽係由四級銨陽離子及陰離子所構成，並且只要係用於此種用途則無特別限定。

四級銨鹽作為用以使接著層溶解之成分係有效的。

典型而言，如此四級銨陽離子可列舉四(烴)銨陽離子。另一方面，與之成對之陰離子可列舉：氫氧根離子(OH^-)；氟離子(F^-)、氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等鹵素離子；四氟硼酸根離子(BF_4^-)；六氟磷酸根離子(PF_6^-)等，但不限於此等。

【0084】 四級銨鹽，理想為含鹵素之四級銨鹽，更理想為含氟之四級銨

鹽。

四級銨鹽中，鹵素原子可含於陽離子中，亦可含於陰離子中，但理想係含於陰離子中。

【0085】 理想一態樣中，含氟之四級銨鹽為氟化四(烴)銨。

氟化四(烴)銨中烴基的具體例可列舉：碳數 1~20 的烷基、碳數 2~20 的烯基、碳數 2~20 的炔基、碳數 6~20 的芳基等。

更理想一態樣中，氟化四(烴)銨係含有氟化四烷銨。

氟化四烷銨的具體例可列舉：氟化四甲銨、氟化四乙銨、氟化四丙銨、氟化四丁銨(亦稱作四丁基氟化銨)等，但不限於此等。其中，理想為氟化四丁銨。

【0086】 氟化四(烴)銨等四級銨鹽亦可使用水合物。此外，氟化四(烴)銨等四級銨鹽可單獨使用一種，或是組合使用兩種以上。

四級銨鹽的量，只要可溶解於剝離及溶解用組成物中所含之溶劑中則無特別限制，惟含有少量者係由於能夠有效地防止在後述之洗淨步驟中切晶帶之損傷之問題，故而理想。具體而言，例如相對於剝離及溶解用組成物，通常為 0.1~5 質量%。

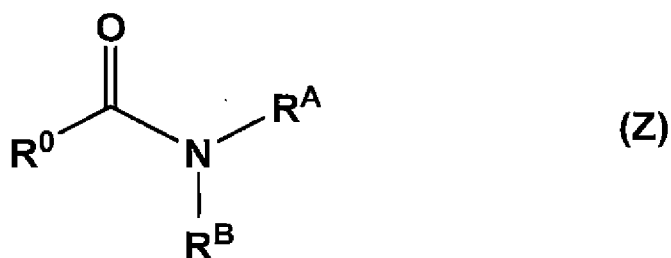
【0087】 <<[II]成分：醯胺系溶劑>>

【0088】 醯胺系溶劑作為用以使四級銨鹽良好地溶解而獲得均一性優異的剝離及溶解用組成物之成分係有效的。

醯胺系溶劑，理想為氮原子上不具有活性氫之碳原子數為4以上的N-取代醯胺化合物。

醯胺系溶劑之理想一例，可列舉以下述式(Z)表示之醯胺衍生物。

【0089】〔化31〕



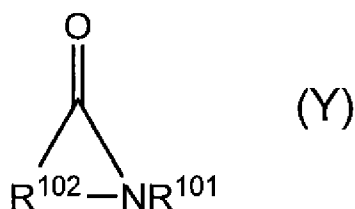
【0090】 式中， R^0 表示乙基、丙基或異丙基，理想為乙基、異丙基，更理想為乙基。 R^{A} 及 R^{B} 各別獨立表示碳數 1~4 的烷基。碳數 1~4 的烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀中任一種，具體而言可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、環丁基等。此等之中， R^{A} 及 R^{B} 理想為甲基或乙基，更理想係皆為甲基或乙基，更加理想係皆為甲基。

【0091】 以式(Z)表示之醯胺衍生物，可列舉：N,N-二甲基丙醯胺、N,N-二乙基丙醯胺、N-乙基-N-甲基丙醯胺、N,N-二甲基丁醯胺、N,N-二乙基丁醯胺、N-乙基-N-甲基丁醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、N,N-二乙基異丁醯胺、N-乙基-N-甲基異丁醯胺等。尤其，此等之中理想為N,N-二甲基丙醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺，更理想為N,N-二甲基丙醯胺。

【0092】 以式(Z)表示之醯胺衍生物，係可藉由所對應之羧酸酯與胺的取代反應來進行合成，亦可使用市售品。

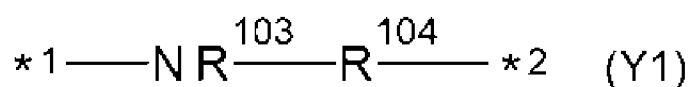
【0093】 理想的醯胺系溶劑之另一例，可列舉例如含有內醯胺化合物等之以式(Y)表示之化合物。

【0094】〔化32〕



【0095】 式(Y)中，R¹⁰¹表示氫原子或碳數1~6之烷基，R¹⁰²表示碳數1~6之伸烷基或以下述式(Y1)表示之基團。

【0096】 [化33]



【0097】 R¹⁰²之碳數1~6之烷基的具體例，可列舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基等；碳數1~6之伸烷基的具體例，可列舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等，但不限於此等。

【0098】 式(Y)中，R¹⁰³表示氫原子或碳數1~6之烷基，R¹⁰⁴表示碳數1~5之伸烷基，*1表示式(Y)中與碳原子鍵結之鍵結鍵，*2表示式(Y)中與氮原子鍵結之鍵結鍵。

【0099】 以式(Y)表示之內醯胺化合物的具體例，可列舉： α -內醯胺化合物、 β -內醯胺化合物、 γ -內醯胺化合物、 δ -內醯胺化合物等，此等可單獨使用一種，或是組合使用兩種以上。

【0100】 理想一態樣中，以式(Y)表示之內醯胺化合物係含有1-烷基-2-吡咯烷酮(N-烷基- γ -丁內醯胺)；更理想一態樣中，係含有N-甲基吡咯烷酮(NMP)或N-乙基吡咯烷酮(NEP)；更加理想一態樣中，係含有N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

此外，以式(Y)表示之化合物之理想一態樣，亦可列舉例如 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

【0101】 [III]成分中，若考慮基於有關於化學物質使用之規定對作業上的限制，更理想係使用以式(Z)表示之醯胺衍生物。

【0102】 剝離及溶解用組成物中醯胺系溶劑的含量，在剝離及溶解用組成物中非質子性溶劑為100質量%時，可為70質量%以下。

此外，醯胺系溶劑的含量，在非質子性溶劑為 100 質量%時，理想為 10~55 質量%，更理想為 20~55 質量%，再理想為 20~45 質量%，特別理想為 20~40 質量%。

又，本發明中，所混合之溶劑的含量，由作為不具有羥基(-OH)之溶劑之非質子性溶劑為 100 質量%時的比例來規定。

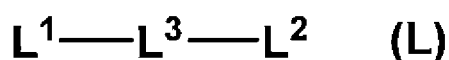
因此，水、甲醇、1-甲氧基-2-丙醇等質子性溶劑不包含在含量比例的基準中。

本發明中，非質子性溶劑係指例如 N,N-二甲基丙醯胺、二丁醚、二丙二醇二甲醚、乙酸丁酯等，可基於此等的合計量求得其混合比例

【0103】 <<[III]成分：以式(L)表示之溶劑>>

以下述式(L)表示之溶劑，作為用以使接著層膨潤並從半導體基板剝離接著層之成分係有效的

【0104】 [化34]



【0105】 上述式(L)中，L¹及L²各別獨立表示碳數2~5之烷基；L³表示O或

S。

L^1 及 L^2 可為相同的基團，亦可為相異的基團，但從取得性之觀點而言，理想為相同的基團。

【0106】 碳數2~5之烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀中任一種，但從再現性良好地實現短時間內之接著層的剝離之觀點等而言，理想為直鏈狀或支鏈狀烷基，更理想為直鏈狀。

【0107】 直鏈狀或支鏈狀烷基的具體例，可列舉：乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基等，但不限於此等。

【0108】 環狀烷基的具體例，可列舉：環丙基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、環戊基等，但不限於此等。

【0109】 從再現性良好地實現短時間內之接著層的剝離之觀點而言，碳數2~5之烷基理想為乙基、正丙基、正丁基、正戊基，更理想為乙基、正丙基或正丁基。

【0110】 從再現性良好地實現更短時間內之接著層的剝離之觀點、化合物的取得容易性之觀點等而言， L^1 及 L^2 理想為相同的基團。

【0111】 從再現性良好地實現更短時間內之接著層的剝離之觀點、化合物的取得容易性之觀點等而言，以式(L)表示之有機溶劑之理想例，可列舉：二(正丁基)醚、二乙基醚、二(正戊基)醚、二(正丙基)硫醚等。

【0112】 剝離及溶解用組成物中以式(L)表示之溶劑的含量，在剝離及溶解用組成物中非質子性溶劑為100質量%時，可為30質量%以上。

剝離及溶解用組成物中以式(L)表示之溶劑的含量，在剝離及溶解用組成物中非質子性溶劑為100質量%時，理想為30質量%以上，更理想為31質量%以

上，再理想為40質量%以上；理想為90質量%以下，更理想為80質量%以下。此等之上限值及下限值可為任何組合。因此，以式(L)表示之溶劑的含量，在剝離及溶解用組成物中非質子性溶劑為100質量%時，理想為30~90質量%，更理想為40~80質量%。

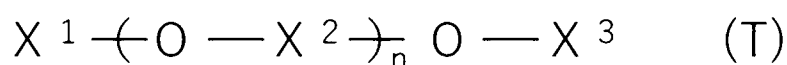
又，可於剝離及溶解用組成物中含有任意量的以下述式(T)或下述式(G)表示之[IV]成分之溶劑，並與以式(L)表示之[III]成分之溶劑混合，惟此情形下，[III]成分與[IV]成分之總含量，在非質子性溶劑為100質量%時，理想為30~90質量%。

此外，當在剝離及溶解用組成物中含有以下述式(T)或下述式(G)表示之[IV]成分之溶劑之情形，尤其若[IV]成分為以式(G)表示之成分，除了有因含有[IV]之成分促使提高[II]成分與[III]成分的相容性之效果以外，亦可更加提高接著劑之剝離效果，故而在剝離及溶解用組成物中含有30質量%以上之作為[III]成分之以式(L)表示之成分時，含有[I]成分、[II]成分、[III]成分、以及以式(G)表示之[IV]成分之剝離及溶解用組成物係為良好地顯示本發明之效果之組成物。

【0113】 <<[IV]成分：以式(T)或式(G)表示之溶劑>>

以下述式(T)或下述式(G)表示之溶劑，作為如下之調整成分係有效的：於含有作為上述[I]成分之四級銨鹽之剝離及溶解用組成物中，用以提高作為上述[II]成分之醯胺系溶劑與作為上述[III]成分之以上述式(L)表示之溶劑的相容性。

【0114】 [化35]



【0115】 式(T)中，X¹及X³各別獨立表示烷基、或醯基(X⁴-C(=O)-)；X²表

示伸烷基；n表示2或3；X⁴表示烷基。

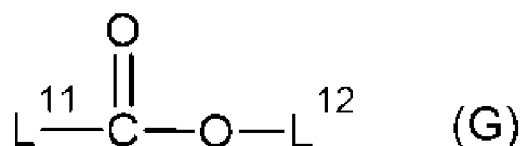
【0116】 以X¹及X³表示之烷基，可列舉例如碳數1~4之烷基，更具體而言可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基等。

以X²表示之伸烷基，可列舉例如：亞甲基、1,2-伸乙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丙基等。

以X⁴表示之烷基，可列舉例如碳數1~4之烷基，可列舉與X¹或X³相同的烷基。

【0117】 以式(T)表示之溶劑之理想例，可列舉：二丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚等。

【0118】 [化36]



【0119】 式(G)中，L¹¹及L¹²各別獨立表示碳數1~6之烷基；L¹¹之烷基的碳數與L¹²之烷基的碳數之合計為7以下。

【0120】 上述式(G)中，L¹¹及L¹²各別獨立表示碳數1~6之烷基；L¹¹之烷基的碳數與L¹²之烷基的碳數之合計為7以下。藉由為如此碳數，能夠再現性良好地實現短時間內之接著層的剝離。

【0121】 烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀中任一種，理想為直鏈狀或支鏈狀烷基，更理想為直鏈狀烷基。

【0122】 直鏈狀或支鏈狀烷基的具體例，可列舉：甲基、乙基、正丙基、

異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、1-甲基-正丁基、2-甲基-正丁基、3-甲基-正丁基、1,1-二甲基-正丙基、1,2-二甲基-正丙基、2,2-二甲基-正丙基、1-乙基-正丙基、正己基、1-甲基-正戊基、2-甲基-正戊基、3-甲基-正戊基、4-甲基-正戊基、1,1-二甲基-正丁基、1,2-二甲基-正丁基、1,3-二甲基-正丁基、2,2-二甲基-正丁基、2,3-二甲基-正丁基、3,3-二甲基-正丁基、1-乙基-正丁基、2-乙基-正丁基、1,1,2-三甲基-正丙基、1,2,2-三甲基-正丙基、1-乙基-1-甲基-正丙基、1-乙基-2-甲基-正丙基等，但不限於此等。

【0123】 環狀烷基的具體例，可列舉：環丙基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-正丙基-環丙基、2-正丙基-環丙基、1-異丙基-環丙基、2-異丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-3-甲基-環丙基等環烷基，但不限於此等。

【0124】 從再現性良好地實現更短時間內之接著層的剝離之觀點而言，上述 L^{11} 理想為甲基，並且上述 L^{12} 理想為丁基或戊基。

【0125】 從再現性良好地實現更短時間內之接著層的剝離之觀點、化合物的取得容易性之觀點等而言，以式(G)表示之有機溶劑之理想例，可列舉：乙酸丁酯、乙酸戊酯等。

【0126】 剝離及溶解用組成物中之以式(T)或式(G)表示之溶劑的含量，在剝離及溶解用組成物中非質子性溶劑為100質量%時，理想為0.1~60質量%，更理想為5~40質量%，再理想為5~35質量%，再更加理想為5~31質量%以下，特別理想為5~30質量%以下。

【0127】 又，當剝離及溶解用組成物含有以式(T)或式(G)表示之[IV]成分之情形，將[III]成分與[IV]成分加算後之含量，在非質子性溶劑為100質量%時，如上所述，理想為30~90質量%，進一步詳細而言，更理想為40~90質量%，再理想為45~90質量%，再更加理想為50~80質量%，特別理想為55~80質量%，再特別理想為60~80質量%。

【0128】 <<剝離及溶解步驟>>

本發明中，使半導體基板上之接著層與剝離及溶解用組成物連續地接觸。藉由進行此洗淨操作，一齊進行使該接著層膨潤並剝離之程序及使該接著層溶解之程序。藉由接著層的膨潤、剝離及溶解在使用一種洗淨用組成物之洗淨操作中一齊進行，從而能夠以簡單的洗淨操作，在更短時間內且更乾淨地從半導體基板除去(洗淨)接著層。

又，本發明中，除去(洗淨)係指從半導體基板去除接著層，接著層膨潤而從半導體基板剝離之情形、以及接著層溶解並溶解至溶液中而從半導體基板上消失之情形亦包含在「除去(洗淨)」中。

使半導體基板上之接著層與剝離及溶解用組成物連續地接觸之方法，只要係半導體基板上之接著層在時間上連續性地接觸剝離及溶解用組成物則無特別限定，此時間上連續性，不僅限於接著層始終與剝離及溶解用組成物接觸之情形，亦包括例如在接著層與有機溶劑之接觸進行一定時間後，暫時中止該接觸

一次，然後再次進行該接觸之情形或重複此操作之情形，此外，不僅限於半導體基板上之接著層整體與剝離及溶解用組成物接觸之情形，亦包括接著層之一部分與剝離及溶解用組成物接觸之情形，惟從再現性良好地實現更有效的洗淨之觀點而言，理想係半導體基板上之接著層始終與剝離及溶解用組成物接觸之態樣，並且理想係半導體基板上之接著層整體與剝離及溶解用組成物接觸之態樣。

【0129】 因此，本發明之理想態樣中，係藉由將上述接著層浸漬於剝離及溶解用組成物中而使半導體基板上之接著層膨潤及溶解，從而自半導體基板上除去，或者藉由將剝離及溶解用組成物連續地供給至上述接著層上而使半導體基板上之接著層膨潤及溶解，從而自半導體基板上除去。

【0130】 為了使半導體基板上之接著層浸漬於剝離及溶解用組成物中，可例如將附有接著層之半導體基板浸漬於剝離及溶解用組成物中。

浸漬時間，只要係為發生接著層之膨潤及溶解且接著層從半導體基板剝離之時間，則無特別限定，惟從再現性良好地實現更有效的洗淨之觀點而言，為5秒以上；從製程上之生產量之觀點而言，為5分鐘以下。

【0131】 使半導體基板上之接著層浸漬於剝離及溶解用組成物時，亦可進行：於剝離及溶解用組成物中移動附有接著層之半導體基板、使剝離及溶解用組成物對流、藉由超音波使剝離及溶解用組成物振動等，促進接著層之除去(洗淨)。

【0132】 為了於剝離及溶解用組成物中移動附有接著層之半導體基板，可使用例如搖動洗淨機、槳式洗淨機等，使用如此洗淨機時，因載置附有接著層之半導體基板之檯子上下或左右地移動或旋轉，半導體基板上之接著層會受

到相對的對流；或是半導體基板上之接著層會受到由該移動或旋轉所生成之對流，從而不僅可促進半導體基板上之接著層之膨潤及溶解，亦可促進從半導體基板之接著層的剝離及溶解。

【0133】 為了使剝離及溶解用組成物對流，除了上述之搖動洗淨機及槳式洗淨機以外，典型而言例如可使用對流洗淨機，其係能夠實現在附有接著層之半導體基板固定於平台等之狀態下，藉由攪拌機來讓其周圍之剝離及溶解用組成物形成對流之狀態。

【0134】 為了藉由超音波使剝離及溶解用組成物振動，可使用超音波洗淨機或超音波探頭，其條件通常為20kHz~5MHz。

【0135】 為了將剝離及溶解用組成物連續地供給至半導體基板上之接著層上，可朝向半導體基板上之接著層而使剝離及溶解用組成物連續地接觸。列舉一例而言，若為半導體基板上之接著層朝向上方之情形，則例如從半導體基板上之接著層之上方(包含斜上方)，藉由洗淨裝置之噴嘴等，將棒狀或霧狀，理想為棒狀之剝離及溶解用組成物以時間上連續性地供給至半導體基板上之接著層之上。此情形之時間上連續性，亦不僅限於始終將剝離及溶解用組成物供給至半導體基板上之接著層之上之情形，亦包括例如在剝離及溶解用組成物之供給進行一定時間後，暫時中止該供給一次，然後再次進行該供給之情形或重複此操作之情形，惟從再現性良好地實現更有效的洗淨之觀點而言，理想係始終將剝離及溶解用組成物供給至半導體基板上之接著層之上。

【0136】 以棒狀將剝離及溶解用組成物供給至半導體基板上之接著層之上時，其流量通常為 200~500mL/min。

【0137】 本發明之某態樣中，為了實現始終與剝離及溶解用組成物接觸

之狀態，例如亦可使用蒸氣洗淨機而使半導體基板上之接著層與剝離及溶解用組成物之蒸氣接觸。

【0138】 當使用本發明之半導體之洗淨方法時，如上所述，藉由接著層之膨潤、剝離及溶解一齊進行，從而能夠以簡單的洗淨操作，在更短時間內且更乾淨地從半導體基板除去(洗淨)接著層。然而，除了此種效果以外，當使用本發明之半導體之洗淨方法時，亦能夠防止在洗淨步驟中對切晶帶之損傷。

例如，對半導體晶圓進行研磨及薄化後，將該薄化後之半導體晶圓安裝至切晶帶上，之後將半導體晶圓及支撐體分離(剝離)。支撐體被分離(剝離)後，為使殘存於半導體晶圓側之接著層從半導體晶圓上去除，使用洗淨劑組成物來進行洗淨。此時，洗淨劑組成物若使用如上述專利文獻 1 及 2 之洗淨劑組成物等一種將接著劑殘留物溶解並去除之洗淨劑組成物，切晶帶表面發生變化，並且切晶帶受到損傷(參照下述實施例一欄中所記載之[比較例 2-1]之結果)。

然而，當使用本發明之剝離及溶解用組成物來洗淨附有接著層之半導體基板時，能夠在短時間內將大部分的接著層剝離，剝離後少量殘留的接著層亦可被剝離及溶解用組成物中之溶解成分溶解，故而能夠縮短去除接著層之整體除去(洗淨)時間，並且能夠有效地防止在清洗步驟中對切晶帶之損傷。此外，本發明之剝離及溶解用組成物中，不僅限於用以使接著層溶解之成分，亦包含用以使接著層膨潤並剝離之成分，因此，能夠減少組成物中之溶解成分的所占比例，即能夠減少[I]成分(四級銨鹽)的所占比例，其亦有助於有效地防止對切晶帶造成損傷。

當使用本發明之剝離及溶解用組成物進行接著層之除去步驟時，能夠有效地防止對切晶帶之損傷(參照下述實施例一欄中所記載之[實施例3-1]之結果)。

【0139】 本發明之半導體基板之洗淨方法，亦可包含將剝離後之接著層去除之步驟。

將剝離後之接著層去除之方法，只要係可從半導體基板之上除去剝離後之接著層則無特別限定，當將附有接著層之半導體基板浸漬於剝離及溶解用組成物之情形，亦可去除存在於剝離及溶解用組成物中之剝離後之接著層，而無須從剝離及溶解用組成物中取出半導體基板。或是，亦可藉由從剝離及溶解用組成物取出半導體基板，將半導體基板從剝離後之接著層分離而去除剝離後之接著層。此時，亦存在如下之情形：只需從剝離及溶解用組成物中取出半導體基板，剝離後之接著層便自然地殘留於剝離及溶解用組成物中，並可去除其大部分。

【0140】 將剝離後之接著層去除之方法的具體例，可列舉例如以下方法：使用裝置來吸附或抽吸而將剝離後之接著層去除、使用氣槍等之氣體吹走而將剝離後之接著層去除、藉由使半導體基板上下或左右移動或旋轉所帶來之離心力等將剝離後之接著層去除等，但不限於此等。

【0141】 從半導體基板將剝離後之接著層除去之後，若有必要可遵循常規方法進行半導體基板之乾燥等。

【0142】 (剝離及溶解用組成物)

本發明之半導體基板之洗淨方法所使用之剝離及溶解用組成物亦為本發明之標的。

本發明之剝離及溶解用組成物，係用以將半導體基板上之接著層從該半導體基板除去(洗淨)。其理想態樣及各條件係如上所述。本發明之剝離及溶解用組成物，若有必要係可將構成該組成物之溶劑依任意順序進行混合來製造。此

時若有必要亦可進行過濾等。

【0143】 本發明之剝離及溶解用組成物中以式(L)表示之溶劑的含量，其特徵係在非質子性溶劑為100質量%時，為30質量%以上。

如此，在剝離及溶解用組成物中，由於有助於使接著層膨潤並剝離之[III]成分(以式(L)表示之溶劑)的含有比例高，故而在本發明之剝離及溶解用組成物與接著層接觸時，使接著層膨潤並剝離及使接著層溶解會一齊進行。

例如，國際公開第2020/080060號(以下稱為公報A)中，記載有洗淨半導體基板上之接著層之方法、以及使用該洗淨方法之洗淨劑組成物。然而，公報A中所記載之接著劑，並非如可藉由為本發明之標的之洗淨用組成物而膨潤、剝離等之種類的接著劑。因此，公報A中，作為接著劑之除去手段，本就沒有使接著層膨潤並剝離等之概念，公報A中所記載之洗淨劑組成物亦僅旨在使接著層溶解並除去接著層。實際上，當以公報A的實施例中所記載之溶劑比例來製備洗淨用組成物時(參照下述實施例一欄中所記載之[比較例1-1~1-6]的洗淨用組成液)，可知若[III]成分(以式(L)表示之溶劑)未含有一定量以上，則接著層不會剝離(參照下述實施例一欄中所記載之[4]剝離時間之測定結果)。

本發明之剝離及溶解用組成物，由於[III]成分(以式(L)表示之溶劑)的含有比例高，[II]成分及[III]成分的所占比例(含有[IV]成分之情形下則為[II]成分、[III]成分及[IV]成分的所占比例)亦高，故而剝離及溶解用組成物中[I]成分(四級銨鹽)的所占含量相對較少。藉由抑制[I]成分的含量，能夠減少在洗淨步驟中對切晶帶之損傷。

【0144】 本發明之剝離及溶解用組成物之理想一實施態樣，當剝離及溶解用組成物含有[I]成分、[II]成分及[III]成分(可含有亦可不含有[IV]成分)之情形，

可列舉：在非質子性溶劑為 100 質量%時，含有[III]成分為 35 質量%以上之組成物。

此外，本發明之剝離及溶解用組成物之理想另一實施態樣，當剝離及溶解用組成物含有[I]成分、[II]成分及[III]成分(可含有亦可不含有[IV]成分)之情形，可列舉：在非質子性溶劑為 100 質量%時，含有[III]成分為 40 質量%以上之組成物。

此外，本發明之剝離及溶解用組成物之理想另一實施態樣，當剝離及溶解用組成物含有[I]成分、[II]成分、[III]成分、以及[IV]成分之情形，可列舉：在非質子性溶劑為 100 質量%時，含有[III]成分為 30 質量%以上、或[IV]成分為 31 質量%以下之組成物；或者含有[III]成分為 30 質量%以上且[IV]成分為 31 質量%以下之組成物。

此外，本發明之剝離及溶解用組成物之理想另一實施態樣，當剝離及溶解用組成物含有[I]成分、[II]成分、[III]成分、以及[IV]成分之情形，可列舉：在非質子性溶劑為 100 質量%時，含有[III]成分為 35 質量%以上、或[IV]成分為 35 質量%以下之組成物；或者含有[III]成分為 35 質量%以上且[IV]成分為 35 質量%以下之組成物。

尤其，當剝離及溶解用組成物含有[I]成分、[II]成分、[III]成分、以及[IV]成分之情形，[IV]成分為以式(G)表示之溶劑之情形中，理想可列舉：在非質子性溶劑為 100 質量%時，含有[III]成分為 30 質量%以上之組成物。

此外，當剝離及溶解用組成物含有[I]成分、[II]成分、[III]成分、以及[IV]成分之情形，[IV]成分為以式(G)表示之溶劑之情形中，理想可列舉：在非質子性溶劑為 100 質量%時，含有[III]成分為 30 質量%以上、或者[IV]成分為 35 質

量%以下、或為 31 質量%以下、或為 30 質量%以下之組成物。

又或者，當剝離及溶解用組成物含有[I]成分、[II]成分、[III]成分、以及[IV]成分之情形，[IV]成分為以式(G)表示之溶劑之情形中，理想可列舉：在非質子性溶劑為 100 質量%時，含有[III]成分為 30 質量%以上且[IV]成分為 35 質量%以下、或為 31 質量%以下、或為 30 質量%以下之組成物。

【0145】 (加工後之半導體基板之製造方法)

藉由使用上述所說明之本發明之半導體基板之洗淨方法，能夠有效率地去除半導體基板之基板上之接著層，尤其係作為含有藉由矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分(A')之矽氧烷系接著劑所獲得之硬化膜之接著層，並且可期待高效率且良好的半導體元件之製造。

【0146】 本發明之加工後之半導體基板之製造方法，例如在對半導體晶圓進行研磨及薄化後，再從加工後之該薄化後之半導體晶圓分離(剝離)支撐體後，使用本發明之半導體基板之洗淨方法除去(洗淨)殘存於半導體晶圓側之接著層，藉此能夠製造沒有殘留接著層且表面乾淨的加工後之半導體基板。

如此半導體製程中本發明之半導體基板之洗淨方法的使用例，可列舉用於TSV等半導體封裝技術之薄化等之加工後之半導體基板之製造方法中之使用。

【0147】 作為本發明之洗淨方法的洗淨對象之半導體基板，除了上述之矽晶圓等矽半導體基板以外，亦包含例如：鍺基板、鍺-砷基板、鍺-磷基板、鍺-砷-鋁基板、鍍鋁矽基板、鍍銅矽基板、鍍銀矽基板、鍍金矽基板、鍍鈦矽基板、形成有氮化矽膜之矽基板、形成有氧化矽膜之矽基板、形成有聚醯亞胺膜之矽基板、玻璃基板、石英基板、液晶基板、有機EL基板等各種基板。

【0148】 本發明之加工後之半導體基板之製造方法的理想實施態樣，可

列舉包含如下步驟之加工後之半導體基板之製造方法：

第 1 步驟：製造具備半導體基板、支撐基板、及由接著劑組成物所獲得之接著層之積層體之步驟；

第 2 步驟：對所獲得之積層體之半導體基板進行加工之步驟；

第 3 步驟：從支撐基板將半導體基板及接著層分離之步驟；以及

第 4 步驟：使用剝離及溶解用組成物剝離及溶解並除去半導體基板上之接著層之步驟。

於此，剝離及溶解用組成物係如上述〈剝離及溶解用組成物〉一欄中所說明者。

上述第 4 步驟中，使用本發明之半導體基板之洗淨方法。

以下，將針對各步驟進行詳細說明。

【0149】 <第 1 步驟>

第1步驟中用以形成接著層之接著劑組成物，雖然能夠使用上述之各種接著劑，惟本發明之半導體基板之洗淨方法係對去除由聚矽氧烷系接著劑所獲得之接著層上有效，且對去除由含有藉由矽氫化反應而硬化之成分(A)之聚矽氧烷系接著劑所獲得之接著層上更加有效。

因此，以下針對利用使用聚矽氧烷系接著劑(接著劑組成物)所獲得之接著層製造加工後之半導體基板時，藉由本發明之洗淨方法去除該接著層之一例子進行說明，惟本發明並非限於此。

【0150】 針對製造具備半導體基板、支撐基板、及由接著劑組成物所獲得之接著層之積層體之第1步驟，進行以下說明。

【0151】 某態樣中，如此之第 1 步驟，係包含：於半導體基板或支撐基

板之表面塗布接著劑組成物而形成接著劑塗布層之步驟；以及經由接著劑塗布層接合半導體基板與支撐基板，並在實施加熱處理及減壓處理中至少一者的同時，施加半導體基板及支撐基板之厚度方向之荷重從而使其密著，之後，實施後加熱處理，藉此形成積層體之步驟。

另一態樣中，如此之第 1 步驟，係例如包含：於半導體基板之晶圓電路面塗布接著劑組成物，並將其加熱而形成接著劑塗布層之步驟；於支撐基板之表面塗布剝離劑組成物，並將其加熱而形成剝離劑塗布層之步驟；以及對半導體基板之接著劑塗布層與支撐基板之剝離劑塗布層實施加熱處理及減壓處理中至少一者的同時，施加半導體基板及支撐基板之厚度方向之荷重而使其密著，之後，實施後加熱處理，藉此形成積層體之步驟。又，雖然各別將接著劑組成物塗布於半導體基板上並進行加熱，將剝離劑組成物塗布於支撐基板上並進行加熱，然而亦可於任一基板上各別依序進行接著劑組成物及剝離劑組成物之塗布及加熱。

上述各態樣中，要採用加熱處理、減壓處理、兩者並用中的何種處理條件，係斟酌接著劑組成物的種類及剝離劑組成物的具體組成、由兩組成物所獲得之膜的相容性、膜厚、所求之接著強度等各種情事後再決定。

【0152】 於此，例如半導體基板為晶圓，支撐基板為支撐體。塗布接著劑組成物之對象，可為半導體基板及支撐基板中任一者或兩者。

【0153】 晶圓，可列舉例如直徑 300mm、厚度 770 μ m 左右之矽晶圓或玻璃晶圓，但不限於此等。

尤其，本發明之半導體基板之洗淨方法，能夠有效地對附凸塊之半導體基板進行基板之洗淨。

如此附凸塊之半導體基板的具體例，可列舉：具有球凸塊、印刷凸塊、柱形凸塊(stud bump)、鍍凸塊等凸塊之矽晶圓，通常係從凸塊高度 1~200 μm 左右、凸塊直徑 1~200 μm 、凸塊間距(bump pitch)1~500 μm 之條件中適宜選擇。

鍍凸塊的具體例，可列舉：SnAg凸塊、SnBi凸塊、Sn凸塊、AuSn凸塊等以Sn為主體之合金鍍等，但不限於此等。

【0154】 支撐體(載體)並無特別限定，可列舉例如直徑300mm、厚度700 μm 左右之矽晶圓，但不限於此。

【0155】 剝離劑組成物，可列舉含有用於此種用途之剝離劑成分之組成物。

【0156】 塗布方法，雖無特別限定，但通常為旋轉塗布法。又，亦可採用另以旋轉塗布法等形成塗布膜，再貼附片材狀的塗布膜之方法，此亦稱為塗布或塗布膜。

【0157】 已塗布之接著劑組成物之加熱溫度，係視接著劑組成物所含之接著劑成分的種類及量、是否含有溶劑、所需之接著層的厚度等而異，故無法一概地規定，惟通常為 80~150 $^{\circ}\text{C}$ ；其加熱時間，通常為 30 秒~5 分鐘。

【0158】 已塗布之剝離劑組成物之加熱溫度，係視交聯劑、酸產生劑、酸等的種類及量、是否含有溶劑、所需之剝離層的厚度等而異，故無法一概地規定，惟從實現適當的硬化之觀點而言，為 120 $^{\circ}\text{C}$ 以上，從防止過度硬化之觀點而言，理想為 260 $^{\circ}\text{C}$ 以下；其加熱時間通常為 1~10 分鐘。

加熱，可使用加熱板、烘箱等進行。

【0159】 塗布接著劑組成物，再將其加熱而獲得之接著劑塗布層之膜厚，通常為5~500 μm 。

【0160】 塗布剝離劑組成物，再將其加熱而獲得之剝離劑塗布層之膜厚，通常為 5~500 μm 。

【0161】 加熱處理，考慮使接著劑塗布層軟化以實現與剝離劑塗布層適當地貼合之觀點、實現剝離劑塗布層之適當的硬化之觀點等，通常係從 20~150°C 的範圍中適宜決定。尤其，從抑制或避免接著劑成分及剝離劑成分的過度硬化或不必要的變質之觀點而言，理想為 130°C 以下，更理想為 90°C 以下；其加熱時間，從確實地表現接著能力及剝離能力之觀點而言，通常為 30 秒以上，理想為 1 分鐘以上，惟從抑制接著層及其他部件變質之觀點而言，通常為 10 分鐘以下，理想為 5 分鐘以下。

【0162】 減壓處理，係可使半導體基板、接著劑塗布層及支撐基板或使半導體基板、接著劑塗布層、剝離劑塗布層及支撐基板，暴露於 10~10,000Pa 的氣壓下。減壓處理的時間通常為 1~30 分鐘。

【0163】 本發明之理想態樣中，基板與塗布層、或者塗布層彼此之間，理想係藉由減壓處理進行貼合，更理想係藉由並用加熱處理及減壓處理進行貼合。

【0164】 半導體基板及支撐基板的厚度方向之荷重，只要不會對半導體基板及支撐基板與其等間的層造成不良影響、且為可使此等確實地密著之荷重，則無特別限定，通常在 10~1000N 的範圍內。

【0165】 後加熱溫度，從獲得充分的硬化速度之觀點而言，理想為 120°C 以上；從防止基板、接著劑成分、剝離劑成分等發生變質之觀點而言，理想為 260°C 以下。加熱時間，從實現藉由硬化所帶來之晶圓的適當的接合之觀點而言，通常為 1 分鐘以上；進一步從接著劑的物性穩定化之觀點而言，理

想為 5 分鐘以上；從避免因過度加熱而對接著層造成不良影響等觀點而言，通常為 180 分鐘以下，理想為 120 分鐘以下。加熱，可使用加熱板、烘箱等進行。

又，後加熱處理之一目的，係使接著劑成分(S)更適當地硬化。

【0166】 <第2步驟>

接著，針對將使用以上說明之方法所獲得之積層體之半導體基板進行加工之第 2 步驟進行說明。

對本發明中使用之積層體所施予之加工之一例，可列舉對半導體基板表面的電路面為相反之背面進行之加工，典型而言可列舉藉由研磨晶圓背面來薄化晶圓。使用如此薄化後之晶圓進行矽穿孔電極(TSV)等之形成，然後從支撐體上剝離薄化晶圓以形成晶圓之積層體，進而實行三維安裝。此外，於其前後亦會進行晶圓背面電極等之形成。雖於晶圓之薄化及 TSV 製程中，會在被接著於支撐體之狀態下負荷 250~350°C的熱，惟本發明中使用之積層體所含之接著層具有對該熱之耐熱性。

例如，直徑 300mm、厚度 770 μm 左右之晶圓，可研磨與表面之電路面為相反之背面，使其薄化至厚度 80~4 μm 左右。

【0167】 <第3步驟>

針對將加工後之半導體基板及接著層與支撐基板分離之第 3 步驟進行說明。

第 3 步驟中，係將加工後之半導體基板及接著層與支撐基板分離。此時，積層體中包含剝離層之情形，通常亦將剝離層與支撐基板同時去除。

將加工後之半導體基板及接著層與半導體基板分離之方法，可在接著層與

和其相接之剝離層或支撐基板之間剝離，如此剝離方法，可列舉：雷射剝離、藉由具有銳部之機材之機械性剝離、以人工撕揭之剝離等，但不限於此等。

【0168】 <第4步驟>

接著，針對除去加工後之半導體基板上之接著層，並洗淨加工後之半導體基板之第4步驟進行說明。

第4步驟，係藉由本發明之半導體基板之洗淨方法去除半導體基板上之接著層之步驟，具體而言，例如藉由本發明之洗淨方法在短時間內且乾淨地去除薄化基板上之接著層。此時之各種條件係如上所述。

【0169】 如上所述，只要使用本發明之剝離及溶解用組成物進行洗淨操作，即可對接著層同時作用膨潤及溶解，故在第4步驟中，能夠在短時間內且更乾淨地將半導體基板上之接著層除去。

【0170】 本發明之加工後之半導體基板之製造方法，雖具備上述之第1步驟至第4步驟，但亦可包含此等步驟以外之步驟。此外，針對關於第1步驟至第4步驟之上述構成要素及方法要素，只要是在不脫離本發明之要旨之範圍內，可進行各種變更。

〔實施例〕

【0171】 以下，藉由實施例更詳細地說明本發明之內容及功效，惟本發明不受限於此等。又，所使用之裝置如下所述。

〔裝置〕

- (1)攪拌機 A：新基股份有限公司製之自轉公轉攪拌機 ARE-500。
- (2)攪拌機 B：AS ONE 股份有限公司製之混合轉子 VMR-5R。

(3)黏度計：東機產業股份有限公司製之旋轉黏度計 TVE-22H。

(4)光學顯微鏡：奧林巴斯股份有限公司製之半導體/FPD 檢查顯微鏡 MX61L。

【0172】〔1〕接著劑組成物1之調製

〔實施例1〕

於攪拌機A專用的600mL攪拌容器中加入：作為前述成分(a1)之具有聚矽氧烷骨架及乙烯基之MQ樹脂(瓦克化學公司製)的對薄荷烷溶液(濃度80.6質量%)99.12g、作為前述成分(B)之以前述式(M1)表示之聚有機矽氧烷(複數黏度6000Pa·s、重量平均分子量642,000(分散度2.6)，瓦克化學公司製，商品名 GENIOPLAST GUM)22.12g、對薄荷烷(日本萜類化學(Nippon Terpene Chemicals)股份有限公司製)48.89g、及正癸烷(三協化學股份有限公司製)5.43g，藉由攪拌機A攪拌5分鐘，以於過程中穿插短暫休息之方式重覆攪拌共8次，獲得混合物(I)(攪拌時間合計40分鐘)。

於所獲得之混合物(I)中加入：作為前述成分(a2)之黏度100mPa·s之含SiH基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷(瓦克化學公司製)15.98g、及作為前述成分(a1)之黏度200mPa·s之含乙烯基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷(瓦克化學公司製)23.35g，獲得混合物(II)。

將作為前述成分(A3)之1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(東京化成工業股份有限公司製)0.31g、作為前述成分(A3)之1-乙炔基-1-環己醇(瓦克化學公司製)0.31g、以及對薄荷烷(日本萜類化學股份有限公司製)0.61g，以攪拌機B攪拌60分鐘，獲得混合物(III)。

將所獲得之混合物(III)中的1.23g加入混合物(II)中，並以攪拌機A攪拌5分

鐘，獲得混合物(IV)。

將作為前述成分(A2)之鉑觸媒(瓦克化學公司製)0.074g、及作為前述成分(a1)之黏度1000mPa·s之含乙烯基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷(瓦克化學公司製)7.37g，以攪拌機A攪拌5分鐘，獲得混合物(V)。

將所獲得之混合物(V)中的3.72g加入混合物(IV)中，並以攪拌機A攪拌5分鐘，獲得混合物(VI)。

最後，以尼龍過濾器300網目過濾所獲得之混合物(VI)，獲得接著劑組成物。又，所獲得之接著劑組成物的黏度為2700mPa·s。

【0173】〔2〕洗淨用組成物之調製

〔實施例2-1〕

於四丁基氟化銨三水合物(關東化學製)0.59g中加入N-甲基-2-吡咯烷酮8.08g、二丁醚8.50g、二丙二醇二甲醚2.55g並攪拌，獲得洗淨用組成物。

【0174】〔實施例2-2〕~〔實施例2-12〕、〔實施例2-26〕、〔比較例1-1〕~〔比較例1-6〕

除了調整為如表1~表3(表1~3統稱為表1等)之組成以外，使用與實施例2-1相同的程序獲得洗淨用組成物。

【0175】〔實施例2-13〕~〔實施例2-17〕

除了作為第II成分之N-取代醯胺化合物使用N-乙基-2-吡咯烷酮代替N-甲基-2-吡咯烷酮，並調整為如表1等之組成以外，使用與實施例2-1相同的程序獲得洗淨用組成物。

【0176】〔實施例2-18〕~〔實施例2-20〕

除了作為第II成分之N-取代醯胺化合物使用N,N-二甲基丙醯胺代替N-甲基-

2-吡咯烷酮，並調整為如表1等之組成以外，使用與實施例2-1相同的程序獲得洗淨用組成物。

【0177】 〔實施例2-21〕～〔實施例2-22〕

除了作為第II成分之N-取代醯胺化合物使用1,3-二甲基-2-咪唑烷酮代替N-甲基-2-吡咯烷酮，並調整為如表1等之組成以外，使用與實施例2-1相同的程序獲得洗淨用組成物。

【0178】 〔實施例 2-23〕～〔實施例 2-25〕

除了作為第IV成分使用乙酸丁酯代替二丙二醇二甲醚，並調整為如表1等之組成以外，使用與實施例2-1相同的程序獲得洗淨用組成物。

【0179】 〔比較例1-7〕

於四丁基氟化銨三水合物(關東化學製)1.3g中加入N,N-二甲基丙醯胺24.70g並攪拌，獲得洗淨用組成物。

【0180】 〔3〕評價用基板之製作

〔製造例1〕

於作為裝置側之晶圓的4cm×4cm之矽晶圓(厚度775 μ m)上，以旋轉塗布塗布實施例1中所獲得之接著劑組成物，並以110°C加熱(前加熱處理)1.5分鐘，藉此除去晶圓上之殘留溶劑，於晶圓上形成厚度約40 μ m之薄膜，獲得附接著層之晶圓。

【0181】 〔4〕剝離時間之測量

將製造例1中所製作之附接著層之晶圓浸漬於實施例2-1~實施例2-26、比較例1-1~比較例1-7中所獲得之各洗淨用組成物7mL中。將接著層從晶圓上完全剝離為止之時間稱為剝離時間。結果示於下述表1~下述表3。

【0182】〔5〕確認有無剝離後之殘渣

將製造例 1 中所製作之附接著層之晶圓浸漬於實施例 2-1~實施例 2-26、比較例 1-1~比較例 1-7 中所獲得之各洗淨用組成物 7mL 中。當接著層在浸漬於洗淨用組成物後 1 分鐘以內剝離時，用鑷子將已剝離之接著層除去。從浸漬開始放置 1 分鐘之後，使用異丙醇及超純水洗淨基板，再以光學顯微鏡確認有無基板上之殘渣。結果示於下述表 1~下述表 3。又，比較例 1-1~1-7，由於在上述〔4〕的試驗中 300 秒後亦沒有發生剝離，故未進行〔5〕的試驗(表中標記為「N.A.」)。

【0183】〔6〕膠帶損傷之確認

〔實施例 3-1〕

作為切晶帶，將 DU-300(日東電工製)切成 4x4cm，浸漬於實施例 2-1 的洗淨用組成液 7mL 中，放置 5 分鐘之後，使用異丙醇及超純水洗淨切晶帶，再以光學顯微鏡觀察膠帶表面。其結果，在浸漬前後，膠帶表面上未觀察到變化。

此外，將實施例 2-1 的洗淨用組成液分別變更為實施例 2-2~2-5 的洗淨用組成液進行相同的實驗，惟與使用實施例 2-1 的洗淨用組成液之情形獲得相同結果，在浸漬前後，膠帶表面上未觀察到變化。

【0184】〔比較例 2-1〕

作為切晶帶，將 DU-300(日東電工製)切成 4x4cm，浸漬於比較例 1-7 的洗淨用組成液 7mL 中，放置 5 分鐘之後，使用異丙醇及超純水洗淨切晶帶，再以光學顯微鏡觀察膠帶表面。其結果，在浸漬後之基板上，膠帶表面上有觀察到凹凸形狀，確認有膠帶損傷。

【0185】 可知，使用本發明之剝離及溶解用組成物來洗淨附接著層之半

導體基板時，如實施例 2-1~實施例 2-26 所示，能夠在短時間內從半導體基板除去(洗淨)接著層。本發明中，由於能夠在短時間內剝離大部分的接著層，故即使在剝離後有少量的接著層殘留，如此之接著劑殘渣亦會藉由剝離及溶解用組成物中的溶解成分溶解，從而乾淨地去除。此亦顯現在實施例 2-1~實施例 2-26 之結果中，如實施例 2-1~實施例 2-26 中所示，只需將半導體基板浸漬於本發明之剝離及溶解用組成物中僅 1 分鐘之短時間，即能夠乾淨地去除半導體基板上之接著層。

即，使用本發明之半導體基板之洗淨方法時，能夠以簡便的操作在更短時間內且更乾淨地從半導體基板上除去(洗淨)在其表面上所具有之接著層。

此外，使用本發明之半導體基板之洗淨方法時，如〔實施例 3-1〕中所示，在接著層之除去步驟中未發生切晶帶的損傷。

【0186】〔表 1〕

組成										剝離後殘渣	剝離時間(秒)
第四成分：N-取代鹽胺化合物(%)				第三成分：丁醚	第四成分(%)		TBAF (相對於溶劑總量之plr)				
N-甲基-2-吡咯烷酮	N-乙基-2-吡咯烷酮	N,N-二甲基丙酰胺	1,3-二甲基-2-咪唑啉酮		二丁醚	二丙醇		乙腈			
實施例2-1	42.2				44.4	13.3		3	22	無	
實施例2-2	30.8				46.2	23.1			18	無	
實施例2-3	23.0				46.0	31.0			17	無	
實施例2-4	30.8				54.2	15.0			14	無	
實施例2-5	30.8				64.2	5.0			13	無	
實施例2-6	30				30	40			29	無	
實施例2-7	30				35	35			25	無	
實施例2-8	30				40	30			19	無	
實施例2-9	40				30	30			44	無	
實施例2-10	40				40	20			24	無	
實施例2-11	50				40	10			25	無	
實施例2-12	60				40				29	無	
實施例2-13		23			46	31			16	無	

【0187】 [表2]

	組成							剝離時間(秒)	剝離後殘渣	
	第三成分：N-取代鹽胺化合物(%)				第四成分：丁醚(%)	第四成分(%)				TBAF (相對於溶劑總量之phr)
	N-甲基-2-吡咯烷酮	N-乙基-2-吡咯烷酮	N,N-二甲基丙酰胺	1,3-二甲基-2-咪唑啉酮		二丙醇：丁醚	乙腈：丁腈			
實施例2-14		30.8				46.2	23.1		17	無
實施例2-15		30.8				54.2	15.0		14	無
實施例2-16		42.2				51.8	6.0		16	無
實施例2-17		42.2				57.8			13	無
實施例2-18			30			40	30		22	無
實施例2-19			30			60	10		13	無
實施例2-20			50			40	10		36	無
實施例2-21				30		40	30		22	無
實施例2-22				50		40	10		23	無
實施例2-23	40					40		20	19	無
實施例2-24	40					30		30	33	無
實施例2-25	30.8					46.2		23.1	14	無
實施例2-26	40					40	20		24	無

【0188】 [表 3]

組成							剝離 時間 (秒)	剝離 後 殘渣
第四成分：N-取代鹽胺化合物(%)				第四成分 (%)	TBAF (相對於 溶劑總 量之phr)			
	N-甲基-2-吡咯烷酮	N-乙基-2-吡咯烷酮	N,N-二甲基丙醯胺	1,3-二甲基-2-咪唑烷酮	第三成分：二丁醚	內：醇 ：二丁醚		
比較例1-1	60.0				20.0	20.0	300<	N.A.
比較例1-2	40.0				20.0	40.0	300<	N.A.
比較例1-3	30.0				20.0	50.0	300<	N.A.
比較例1-4	70.0				10.0	20.0	300<	N.A.
比較例1-5	50.0				10.0	40.0	300<	N.A.
比較例1-6	30.0				10.0	60.0	300<	N.A.
比較例1-7			100				300<	N.A.

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種半導體基板之洗淨方法，其係包含使用剝離及溶解用組成物膨潤剝離及溶解半導體基板上之接著層之步驟，

其特徵係，

該剝離及溶解用組成物含有：

[I]成分：四級銨鹽、

[II]成分：醯胺系溶劑、

[III]成分：以下述式(L)表示之溶劑、以及

[IV]成分：以下述式(T)或下述式(G)表示之溶劑；

該四級銨鹽為含鹵素之四級銨鹽；

該醯胺系溶劑為以下述式(Z)表示之醯胺衍生物、或以下述式(Y)表示之化合物；

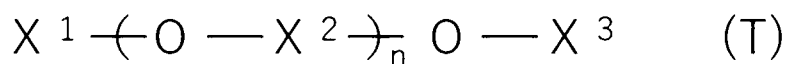
該剝離及溶解用組成物中，非質子性溶劑100質量%中之該[II]成分之醯胺系溶劑的含量為20~50質量%；

〔化1〕



(式中， L^1 及 L^2 各別獨立表示碳數2~5之烷基； L^3 表示O或S)；

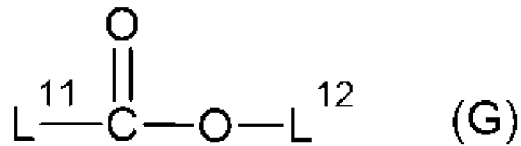
〔化2〕



(式中， X^1 及 X^3 各別獨立表示烷基、或醯基($X^4-C(=O)-$)； X^2 表示伸烷基；n表示2

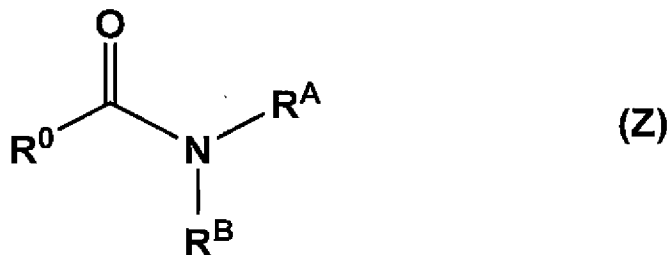
或3；X⁴表示烷基)；

〔化3〕



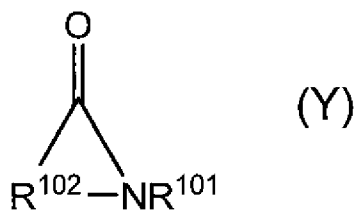
(式中，L¹¹及L¹²各別獨立表示碳數1~6之烷基；L¹¹之烷基的碳數與L¹²之烷基的碳數之合計為7以下)；

〔化4〕



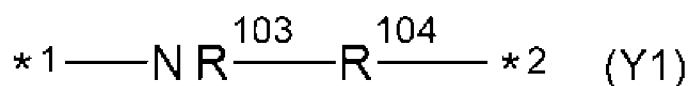
(式中，R⁰表示乙基、丙基或異丙基；R^A及R^B各別獨立表示碳數1~4之烷基)；

〔化5〕



(式中，R¹⁰¹表示氫原子或碳數1~6之烷基；R¹⁰²表示碳數1~6之伸烷基或以下述式(Y1)表示之基團)；

〔化6〕



(式中， R^{103} 表示氫原子或碳數1~6之烷基； R^{104} 表示碳數1~5之伸烷基；*1表示與式(Y)中的碳原子鍵結之鍵結鍵；*2表示與式(Y)中的氮原子鍵結之鍵結鍵)。

【請求項2】如請求項1所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該 L^1 及 L^2 為相同的基團。

【請求項3】如請求項1所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該接著層為使用含有接著劑成分(S)之接著劑組成物而獲得之膜，且該接著劑成分(S)含有選自矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑及酚樹脂系接著劑中至少一種。

【請求項4】如請求項3所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該接著劑成分(S)含有矽氧烷系接著劑。

【請求項5】如請求項4所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該矽氧烷系接著劑含有藉由矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分(A')。

【請求項6】如請求項1所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該膨潤剝離及溶解步驟包含將剝離後之接著層去除之步驟。

【請求項7】如請求項1所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該剝離及溶解用組成物中，非質子性溶劑100質量%中之該[III]成分之以式(L)表示之溶劑的含量為30質量%以上。

【請求項8】如請求項7所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該剝離及溶解用組成物中，非質子性溶劑100質量%中之將該[III]成分之以式(L)表示之溶劑與該[IV]成分之以式(T)或式(G)表示之溶劑加算後之含量為40~90質量%。

【請求項9】一種加工後之半導體基板之製造方法，其係包含：

第1步驟，製造具備半導體基板、支撐基板、及由接著劑組成物所獲得之接著

層之積層體；

第2步驟，對所獲得之積層體之半導體基板進行加工；

第3步驟，從支撐基板將半導體基板及接著層分離；以及

第4步驟，使用剝離及溶解用組成物膨潤剝離及溶解並除去半導體基板上之接著層；

其特徵係，

該剝離及溶解用組成物含有：

[I]成分：四級銨鹽、

[II]成分：醯胺系溶劑、

[III]成分：以下述式(L)表示之溶劑、以及

[IV]成分：以下述式(T)或下述式(G)表示之溶劑；

該四級銨鹽為含鹵素之四級銨鹽；

該醯胺系溶劑為以下述式(Z)表示之醯胺衍生物、或以下述式(Y)表示之化合物；

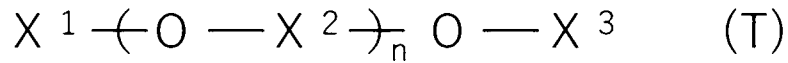
該剝離及溶解用組成物中，非質子性溶劑100質量%中之該[III]成分之醯胺系溶劑的含量為20~50質量%；

〔化7〕



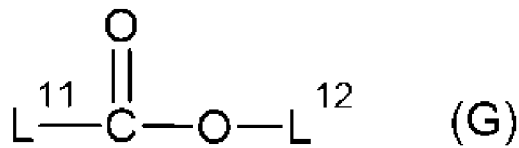
(式中， L^1 及 L^2 各別獨立表示碳數2~5之烷基； L^3 表示O或S)；

〔化8〕



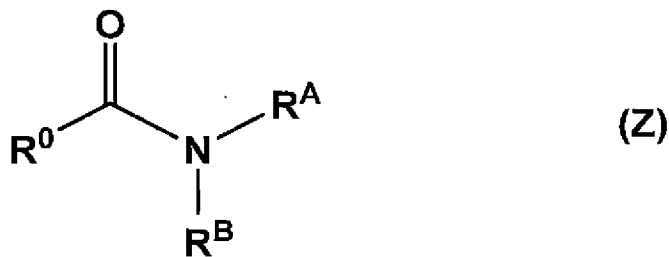
(式中， X^1 及 X^3 各別獨立表示烷基、或醯基($X^4-C(=O)-$)； X^2 表示伸烷基； n 表示2或3； X^4 表示烷基)；

[化9]



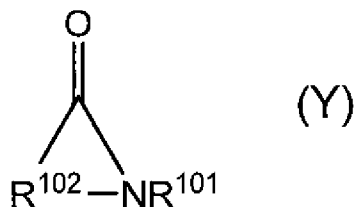
(式中， L^{11} 及 L^{12} 各別獨立表示碳數1~6之烷基； L^{11} 之烷基的碳數與 L^{12} 之烷基的碳數之合計為7以下)；

[化10]



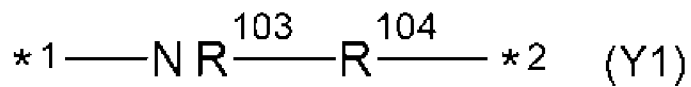
(式中， R^0 表示乙基、丙基或異丙基； R^A 及 R^B 各別獨立表示碳數1~4之烷基)；

[化11]



(式中， R^{101} 表示氫原子或碳數1~6之烷基； R^{102} 表示碳數1~6之伸烷基或以下述式(Y1)表示之基團)；

〔化12〕



(式中， R^{103} 表示氫原子或碳數1~6之烷基； R^{104} 表示碳數1~5之伸烷基；*1表示與式(Y)中的碳原子鍵結之鍵結鍵；*2表示與式(Y)中的氮原子鍵結之鍵結鍵)。

【請求項10】如請求項9所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該 L^1 及 L^2 為相同的基團。

【請求項11】如請求項9所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該接著層為使用含有接著劑成分(S)之接著劑組成物而獲得之膜，且該接著劑成分(S)含有選自矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑及酚樹脂系接著劑中至少一種。

【請求項12】如請求項11所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該接著劑成分(S)含有矽氧烷系接著劑。

【請求項13】如請求項12所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該矽氧烷系接著劑含有藉由矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分(A')。

【請求項14】如請求項9所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該膨潤剝離及溶解並除去之第4步驟包含將剝離後之接著層去除之步驟。

【請求項15】如請求項9所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該剝離及溶解用組成物中，非質子性溶劑100質量%中之該[III]成分之以式(L)表示之溶劑的含量為30質量%以上。

【請求項16】如請求項15所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該剝離及溶解用組成物中，非質子性溶劑100質量%中之將該[III]成分之以式(L)表示之溶劑與該[IV]成分之以式(T)或式(G)表示之溶劑加算後之含量為40~90質量%。